

EXPERIENTIA



APR 21 49

REVUE MENSUELLE DES SCIENCES PURES ET APPLIQUÉES
MONATSSCHRIFT FÜR DAS GESAMTE GEBIET DER NATURWISSENSCHAFT
RIVISTA MENSILE DI SCIENZE PURE E APPLICATE
MONTHLY JOURNAL OF PURE AND APPLIED SCIENCE

Editeurs:

A.v. MURALT · L. RUZICKA · J. WEIGLE

Bern

Zürich

Genève

Redactor: H. MISLIN, Basel

VERLAG BIRKHÄUSER AG · BASEL 10

SUISSE - SCHWEIZ - SVIZZERA - SWITZERLAND

V - Fasc. 3

15. III. 1949

MAR. 15, 1949

Fr. 2.50

SOMMAIRE - INHALT - SOMMARIO - CONTENTS

W. REPPE: Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds . . . 93

Brèves communications - Kurze Mitteilungen - Brevi comunicazioni - Brief Reports

- A. BELLUIGI: L'impiego della «Geofisica Applicata» in miniera . . . 111
J. I. HORVÁTH: Notices on Proposed Magnetic Lenses of Toroidal Type . . . 112
E. HAYEK und Th. REHNER: Thoriumtrijodid . . . 114
A. R. BATTERSBY, H. T. OPENSHAW, and H. C. S. WOOD: The Constitution of Emetine . . . 114
J. SEILER, E. HUMBEL und H. AMMANN: Das sexuelle Mosaik diploider Intersexe aus der Kreuzung
Solenobia triquetrella × *S. fumosella* (Lepidoptera, Psychidae) . . . 115
E. K. GABRIELSEN et LISE SCHOU: L'expiration de l'acide carbonique par des feuilles vertes en plein soleil 116
W. H. SCHOPFER und W. ANKER: Wirkung von Sulfonamiden und Antisulfonamiden auf das Wachstum
von *Pisum* wurzeln in steriler Organkultur . . . 117
P. E. PILET: Etude de l'action de l' α -naphthacétylglycinate de potassium sur le développement de *Salvinia*
natans (L.) All. . . 119
CARLO ARNAUDI et CESARINA COLLA: Oxydation du cholestérol. Activité biochimique des *Flavobacteria* . 120
J. BOURDILLON: On the Hemagglutinins of Beans and Influenza Virus . . . 122
G. C. PERRI: Un nuovo metodo specifico di determinazione della attività antianemico pernicioso . . . 122
J. IMMERS and E. VASSEUR: Comparative Studies on the Coagulation Process with Heparin and Sea-
Urchin Fertilizin . . . 124
C. V. GIANELLA und K. N. v. KAULLA: Über die Nachweisbarkeit des Äthylesters der 3,3'-Dicumarinyl-
essigsäure und des Dicumarols im menschlichen Blut . . . 125
R. HEGGLIN, H. GRAUER und R. MÜNCHINGER: Die Beeinflussung der Adenosintriphosphataseaktivität
des Herzmuskels durch verschiedene Substanzen . . . 127
H. HURNI: Gibt es eine Gewöhnung an p-Aminosalicylsäure (PAS)? . . . 128
H. KLUPP: Über die Assimilierbarkeit von Glukoreduktion, seiner Paraaminobenzoessäureverbindung und
von Paraaminobenzoessäure-N-Glukosid durch Hefe . . . 128

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

- Künstliche neue Elemente. Vom Unwägbaren zum Wägbaren. Von Otto Hahn (Verlag Chemie, GmbH,
Weinheim 1948) (Ref. E. Miescher) . . . 129
Die Schweiz zur Rentierzeit. Kulturgeschichte der Rentierjäger am Ende der Eiszeit. Von H. G. Bandi
(Verlag Huber & Co., Frauenfeld 1947) (Ref. R. Bay) . . . 129
ARTHUR ROHN, Ausgewählte Schriften (Eugen-Rentsch-Verlag, Erlenbach-Zürich 1948) . . . 130
Synthetische Methoden der organischen Chemie. Repertorium II. Von W. Theilheimer (Verlag S. Karger,
Basel-New York 1948) (Ref. A. Uffer) . . . 130
CHRISTIAN HUYGENS and the Development of Science in the Seventeenth Century. By A. E. Bell
(E. Arnold, London, 1947) (Ref. J. O. Fleckenstein) . . . 130
JOHANN HEINRICH LAMBERT, Mathematische Werke, 2. Bd. (Arithmetik, Algebra Analysis II) (Orell
Füßli, Zürich 1947) (Ref. J. O. Fleckenstein) . . . 130
L'évolution biochimique. Par M. Florkin (Editions Desoer, Liège 1944) (Ref. E. A. Zeller) . . . 131

Informations - Informationen - Informazioni - Notes

- A. Ostrowski: G. H. HARDY † . . . 131
England, International Congress of Biochemistry - Corrigenda . . . 132

er.

Vol. V

Fasc. 3

Pag. 93-132

15. III. 1949

EXPERIENTIA



L'EXPERIENTIA publiera:

1. des *articles originaux* sur les récentes recherches scientifiques écrits dans une des langues principales;
2. de *brèves communications*;
3. informera ses lecteurs des événements marquants de la vie scientifique, donnera des *comptes rendus concernant les récentes publications, les congrès et les assemblées*.

Die EXPERIENTIA stellt sich die Aufgabe:

1. durch *zusammenfassende Originalartikel* in einer der wissenschaftlichen Hauptsprachen von Autoren aus verschiedenen Ländern über Forschungsergebnisse berichten zu lassen, die im Vordergrund des Interesses stehen;
2. kurze *Mitteilungen* aufzunehmen;
3. durch Besprechung neuerschienener *Bücher*, durch Referate über *Kongresse und Versammlungen* sowie durch andere Mitteilungen über die bedeutendsten Ereignisse des naturwissenschaftlichen Lebens zu informieren.

EXPER.

L'EXPERIENTIA paraît le 15 de chaque mois. Vente et abonnement dans toutes les librairies suisses et étrangères, ou directement chez l'éditeur. Prix du numéro fr. 2.50. Abonnement pour un an fr. 24.— pour la Suisse; pour l'étranger fr. 28.—. Ces prix s'entendent en francs suisses.

Adresser toute correspondance touchant la rédaction de l'EXPERIENTIA exclusivement à l'éditeur soussigné.

Dernier délai d'admission pour les manuscrits: 35 jours avant la parution, c'est-à-dire le 10 du mois pour le numéro du mois suivant. Les auteurs recevront gratuitement, s'ils le désirent, 50 tirés à part de format 14,5 sur 21 cm, sans couverture. Pour le prix d'un nombre plus grand et pour la couverture s'adresser à l'éditeur. Les tirages à part doivent être commandés *avant* l'impression du périodique.

Prix pour les annonces: $\frac{1}{4}$ page fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ page fr. 70.—. Placements spéciaux: prix sur demande. Demandes à l'éditeur.

L'EXPERIENTIA est imprimée en Suisse.

Editions Birkhäuser S.A., Bâle 10 (Suisse), Elisabethenstrasse 15
Tél. 498 00; adresse télégraphique: Edita Bâle

Die EXPERIENTIA erscheint am 15. jedes Monats und kann im In- und Auslande durch jede Buchhandlung oder direkt vom Verlag bezogen werden. In Belgien, Luxemburg, Dänemark, Schweden, Norwegen, Finnland, Tschechoslowakei, Portugal und Marokko nehmen auch die Postämter Bestellungen entgegen.

Der Abonnementspreis beträgt in der Schweiz Fr. 24.—, im Ausland sFr. 28.—; die Einzelnummer kostet Fr. 2.50.

Alle Zuschriften an die Redaktion sind ausschließlich an den Verlag zu richten. Redaktionsschluss 35 Tage vor Erscheinungstermin, d.h. am 10. des Monats für den folgenden Monat.

Die Autoren erhalten auf Wunsch 50 Gratisseparata im Format 14,5 × 21 cm, ohne Umschlag. Die Kosten für weitere Separata und für Umschläge sind beim Verlag zu erfragen. Separata sind *vor* dem Druck der Zeitschrift zu bestellen.

Insertionspreise: $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ Seite Fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ Seite Fr. 70.—; für Vorzugsseiten besondere Vereinbarung. Inseratenannahme durch den Verlag.

Die EXPERIENTIA wird in der Schweiz gedruckt.

Verlag Birkhäuser AG., Basel 10 (Schweiz), Elisabethenstrasse 15
Tel. 498 00; Telegrammadresse: Edita Basel

EXPERIENTIA si propone di pubblicare:

1. *articoli originali riassuntivi*, in una delle principali lingue usate dalla scienza, ad opera di autori di diversi paesi, su risultati scientifici di grande interesse;
2. *brevi comunicazioni*;
3. *recensioni di nuovi libri, relazioni di congressi e riunioni*, come pure altre comunicazioni su importanti avvenimenti nel campo delle scienze naturali.

The aim of EXPERIENTIA is:

1. to publish comprehensive articles embodying the results of recent scientific research. These will be written in one of the principal scientific languages and contributed by authors in various countries;
2. to publish *brief reports*;
3. to give information about the most important events in natural science by means of *reviews of the latest books, reports on congresses and meetings*, as well as through other communications.

EXPERIENTIA esce al 15 di ogni mese e può esser richiesta ad ogni libreria svizzera o estera, o anche direttamente alla casa editrice. Il prezzo del singolo fascicolo è di fr. 2.50. L'abbonamento annuo è di fr. 24.— per la Svizzera; all'estero fr. 28.—. I prezzi vanno intesi in valuta svizzera.

Tutti gli invii alla redazione di EXPERIENTIA vanno indirizzati esclusivamente alla sottoindicata casa editrice.

La redazione di ogni fascicolo si chiude 35 giorni prima del termine di pubblicazione, cioè al 10 del mese, per il mese seguente.

Gli autori ricevono, su desiderio, 50 estratti del formato 14,5 × 21 cm senza copertina. Il prezzo degli estratti in più e della copertina viene indicato, su richiesta, dalla casa editrice. Gli estratti vanno ordinati *prima* della stampa della Rivista.

Prezzi per annunci: $\frac{1}{4}$ pag. fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ pag. fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ pag. fr. 70.—; per pagine speciali, accordi da stabilire. Gli annunci sono da inviare alla casa editrice.

EXPERIENTIA si stampa in Svizzera.

Casa editrice Birkhäuser S.A., Basilea 10 (Svizzera), Elisabethenstr. 15
Tel. 498 00; Indirizzo telegrammi: Edita Basilea

EXPERIENTIA is published on the 15th of every month and can be obtained in any country through the booksellers or from the publishers. The price per number is fr. 2.50, by annual subscription by inland mail fr. 24.—; other countries fr. 28.—. Prices in Swiss currency. All communications to the editors should be addressed to the publishers. All manuscripts for publication in a given number must be in the hands of the publishers on the 10th of the preceding month.

The authors receive, on request, 50 reprints 14,5 × 21 cm without cover free of charge. For the prices of additional reprints and cover inquiries should be addressed to the publishers. Reprints must be ordered *before* the number is printed.

Prices for advertising: $\frac{1}{4}$ page fr. 200.—, $\frac{1}{2}$ page fr. 120.—, $\frac{1}{4}$ page fr. 70.—. Advertisements should be sent to the publishers.

Published by Birkhäuser Ltd., Basle 10 (Switzerland), Elisabethenstr. 15
Phone 498 00; Telegrams: Edita Basle

Printed in Switzerland / E. Birkhäuser & Cie., Basel

Verzeichnis der Inserenten - Liste des annonceurs - List of advertisers - Experientia V/3

Ciba AG., Basel	Schwitzer AG., Basel	Trüb, Täuber & Co. AG., Zürich	E. Mettler, Küsnacht-Zh.	Birkhäuser AG., Basel
Zivy & Cie., Basel	Salvis AG., Luzern	H. R. Sauerländer & Co., Aarau	Elseviers Publishing Company, Amsterdam	



Salvis

ELEKTRISCHE WÄRMEGERÄTE FÜR LABORATORIEN

SALVIS AG LUZERN

**Elektrische Trocken- und Sterilisierschränke
Bakterienbrutschränke
Kleintiegel- und Muffelöfen
Sand- und Wasserbäder
Heizkalotten
Wasserdestillierapparate
Heizplatten und Heiztrichter
Spezialapparate-Konstruktionen aller Art für Laboratorien**

ELEMENTE DER MATHEMATIK

Revue de mathématiques élémentaires

Rivista di matematica elementare

Zeitschrift zur Pflege der Mathematik und zur

Förderung des mathematisch-physikalischen Unterrichts

*Organ für den Verein Schweizerischer
Mathematiklehrer*

Die Zeitschrift hat in ihrem Arbeitsbereich Abhandlungen aus allen Gebieten der reinen und angewandten Mathematik, der mathematischen Physik und der Geschichte der Mathematik aufgenommen, die für ein breiteres Publikum von allgemeinem Interesse sind. Sie versucht, durch Forschungsberichte und Literaturübersichten die Verbindung zwischen der Schulmathematik und der wissenschaftlichen Forschung aufrechtzuerhalten. Die zahlreichen Aufgaben, für die eine besondere Rubrik reserviert wurde, sollen dem Lehrer mannigfache Hinweise für den Unterricht geben.

Abonnementspreis für jährlich 6 Hefte

im Umfang von je 16-24 Seiten Fr. 6.- (Ausland Fr. 9.-)

Einzelnummer Fr. 1.50

Abonnementsbestellungen durch jede Buchhandlung

VERLAG BIRKHÄUSER AG.
BASEL (SCHWEIZ)

Kennen Sie die naturwissenschaftliche Monatsschrift für jung und alt?

Leben und Umwelt

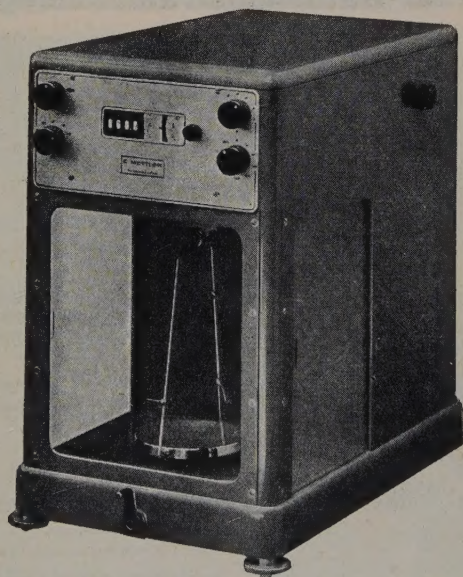
Aufsätze aus dem Gebiete der Biologie, Medizin, Technik, Geologie und Länderkunde, allgemeinverständlich, aber wissenschaftlich einwandfrei geschrieben, werden durch Denkaufgaben und einen Frage- und Antwortteil ergänzt. Leben und Umwelt wird von der Vereinigung Schweizerischer Naturwissenschaftslehrer im Verlag H. R. Sauerländer & Co., Aarau, herausgegeben.

AUS DEM INHALT DER LETZTEN NUMMERN:

Roy Steiner: Einige Ergebnisse und Probleme der neueren Krebsforschung; Dr. A. Kaufmann: Steine, die vom Himmel fallen; W. Studer: Die Eiseiheligen im Spiegel der Naturwissenschaft; Dr. A. Wallenborn: Geheimnisvolle Zahl «Pi»; Dr. M. Oppenheim: Von der großen Operation zur kleinen Tablette; Dr. H. Liniger: Die Entstehung von Pfahlbauten; R. Richterich: Schwämme des Süßwassers; F. R. Weber: Pflanzensoziologie; Dr. Ing. Walter W. G. Hübner: Farbiges Aluminium — Spiegel aus Aluminium; Carl Stemmler-Morath: Wie fressen unsere Kröten?; E. Rahm: Wohnungsnot bei Pilzen; H. Fehlinger: Europäer in den Tropen; W. Studer: Mond und Wetter; Dr. Fritz Crotogino: Kalisalze; Fred Pol: Ist Schlangenfurcht angeboren?; Dipl.-Ing. E. Bachmann: Das magische Quadrat; W. Gigon und J. Haller: Manganerzlagertstätten; E. Marcet: Alterskranke Pflanzen; Kurt von Büren: Über das Wirtschaftsleben unserer deutschsprechenden Tessiner; Theo Diener: Woher stammt der Mais?

12 HEFTE IM JAHR FÜR NUR FR. 5.20

Verlangen Sie beim Verlag gratis ein Probeheft.



METTLER Analysenwaagen

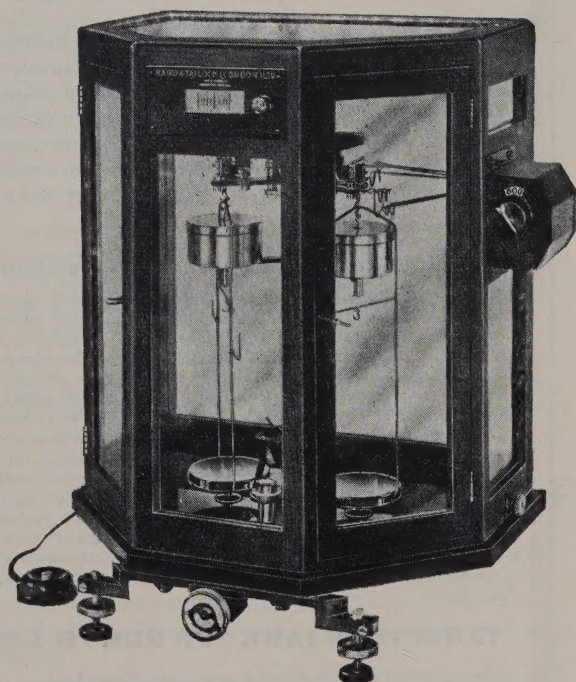
**Genau
Schnell
Sicher
Einfach**

Für sämtliche analytischen und
halbmikro-analytischen Arbeiten

E. METTLER Küsnacht-Zürich
Telephon (051) 34 05 53

Die beliebte B.T.L.-Analysenwaage

wieder ab Lager lieferbar!



Tragkraft 200 g
Empfindlichkeit $\frac{1}{10}$ mg
Automatische Gewichtsauflage
Alle Werte additiv ablesbar
Optische Feinskala
Luftdämpfung, aperiodisch
Semi hexagonale Form:
Gute Zugänglichkeit
und trotzdem Atemschutz!

N. ZIVY & C^{IE} Basel 9

Spalenring 164, Tel. (061) 2 59 90

Universal-Kathodenstrahloszillograph

Als Beihefte Nr. 4 und 5 zur Zeitschrift *Elemente der Mathematik* sind folgende Kurzbiographien von Schweizer Mathematikern erschienen:

LUDWIG SCHLÄFLI

von Dr. J. J. Burckhardt, Professor an der Universität Zürich; 2 Seiten, zwei Porträts, zwei Strichzeichnungen und ein Faksimile.

JOST BÜRGI

von Dr. E. Voellmy, Basel; 24 Seiten, ein Porträt und zwei farbige Tafeln. Neben den wichtigsten Daten, einer Charakteristik der Persönlichkeit und einer Würdigung des Werkes an Beispielen enthält jedes Heft mehrere Illustrationen. - Preis pro Heft Fr. 3.50.

VERLAG BIRKHÄUSER BASEL

ELSEVIERS ENCYCLOPEDIA OF ORGANIC CHEMISTRY

sucht

CHEMIKER

(organische Chemie)

mit praktischer Erfahrung und gründlichen Kenntnissen zur Mitarbeit in Amsterdam · Sprachen: Englisch, Deutsch, Französisch, möglichst auch Russisch und Italienisch.

Elseviers Publishing Company, Inc.
Spuijstraat 118, Amsterdam, Holland

Der Oszillograph eignet sich besonders für Stossprüfanlagen und Untersuchungen von Abschaltvorgängen usw.

Seine Hauptdaten sind folgende:
Eingebaute Hochspannungsanlage für 15, 25, 35 und 45 kV.
Empfindlichkeit in V/mm:
für die Zeitachse:
 $0,55 \times$ Anodenspannung in kV;
für die Meßspannung:
 $0,44 \times$ Anodenspannung in kV.
Strichschärfe: 0,03—0,3 mm.
log. Zeitablenkung $1 \mu s$ —1000 μs
lin. Zeitablenkung 1000 μs —1 s
einmalig und wiederholt
Einschwingzeit: 0,2 μs
Registrierformat: 6×6 cm
Registriervermögen: 10—15 Perioden pro mm.

Trüb, Täuber & Co. AG.

Fabrik elektrischer Meßinstrumente und wissenschaftlicher Apparate, Zürich

Neuere Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds¹

Von WALTER REPPE, Ludwigshafen*

Einleitung

In den Jahren 1928-44 hat der Verfasser gemeinsam mit einer größeren Anzahl von Mitarbeitern neue und wesentliche Fortschritte auf dem Gebiete des Acetylens und Kohlenoxyds erzielen können, über die im folgenden eine kurze Übersicht gegeben wird. Im Zuge dieser Untersuchungen entstanden vier große Arbeitsgebiete, die wir

Vinylierung,
Äthinylierung,
Cyclisierung; (cyclisierende Polymerisation) und
Carbonylierung
nennt haben.

Die charakteristischen Hauptmerkmale fast aller hier neu aufgefundenen Reaktionen sind

1. das Arbeiten mit unter erhöhtem Druck stehendem Acetylen,
2. der Einsatz der Schwermetallacetylide (in erster Linie des Acetylenkupfers) als Katalysatoren und
3. die Verwendung von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren für Synthesen der organischen Chemie.

Mit der Anwendung dieser Maßnahmen wurden neue Wege beschritten, die nach den bisherigen Anschauungen über die Gefährlichkeit unter Druck stehenden Acetylens und den explosionsartigen Zerfall der Schwermetallacetylide sowie in Anbetracht der bekannten Kontaktgiftwirkung der Metallcarbonyle als ungangbar erschienen. In allen Ländern bestanden zudem gesetzliche Vorschriften für die Handhabung komprimierten Acetylens (Acetylen-Druckentwickler und Dissous), die damit zum Teil auch chemische Umsetzungen unter Verbot stellten. Auf alle Fälle waren nach den bis-

herigen Kenntnissen derartige Versuche als ein außerordentliches Risiko zu betrachten. Es ergab sich deshalb die Notwendigkeit, mit allen überlieferten Anschauungen zu brechen, zunächst einmal den Acetylenzerfall unter Berücksichtigung der verschiedensten Versuchsbedingungen von Grund auf zu studieren und geeignete Sicherheitsmaßnahmen zu ermitteln, die ein gefahrloses Arbeiten auch im großtechnischen Maßstab ermöglichten.

Wenn nun heute zum Beispiel die «Vinylierung» und «Äthinylierung» ebenso selbstverständliche technische Begriffe geworden sind wie etwa die «Nitrierung», «Sulfierung», «Oxäthylierung» oder «Sulfochlorierung», so darf nicht vergessen werden, daß hier beträchtliche Schwierigkeiten bei der Neuartigkeit der Arbeitsmethoden zu überwinden waren. Auch auf anwendungstechnischem Gebiet war erhebliche Arbeit zu leisten, um den neuen Produkten, die so ganz aus dem Rahmen des bisher Dagewesenen herausfielen, Eingang in die Praxis zu verschaffen.

Die den genannten vier Arbeitsgebieten zugrunde liegenden Hauptreaktionen lassen sich wie folgt definieren:

Unter «Vinylierung» ist die Umsetzung des Acetylens und seiner Monosubstitutionsprodukte mit Hydroxyl-, Merkapto-, Amino-, Imino-, Carboxyl- und Carbonamidgruppen tragenden organischen Verbindungen zu verstehen, wobei das Acetylen mit einem seiner Kohlenstoffatome unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Hierbei wird die Dreifachbindung des Acetylens zur Doppelbindung (Vinylgruppe) aufgerichtet, unter Wanderung des am Heteroatom des Reaktionspartners sitzenden Wasserstoffatoms an das andere C-Atom des Acetylens.

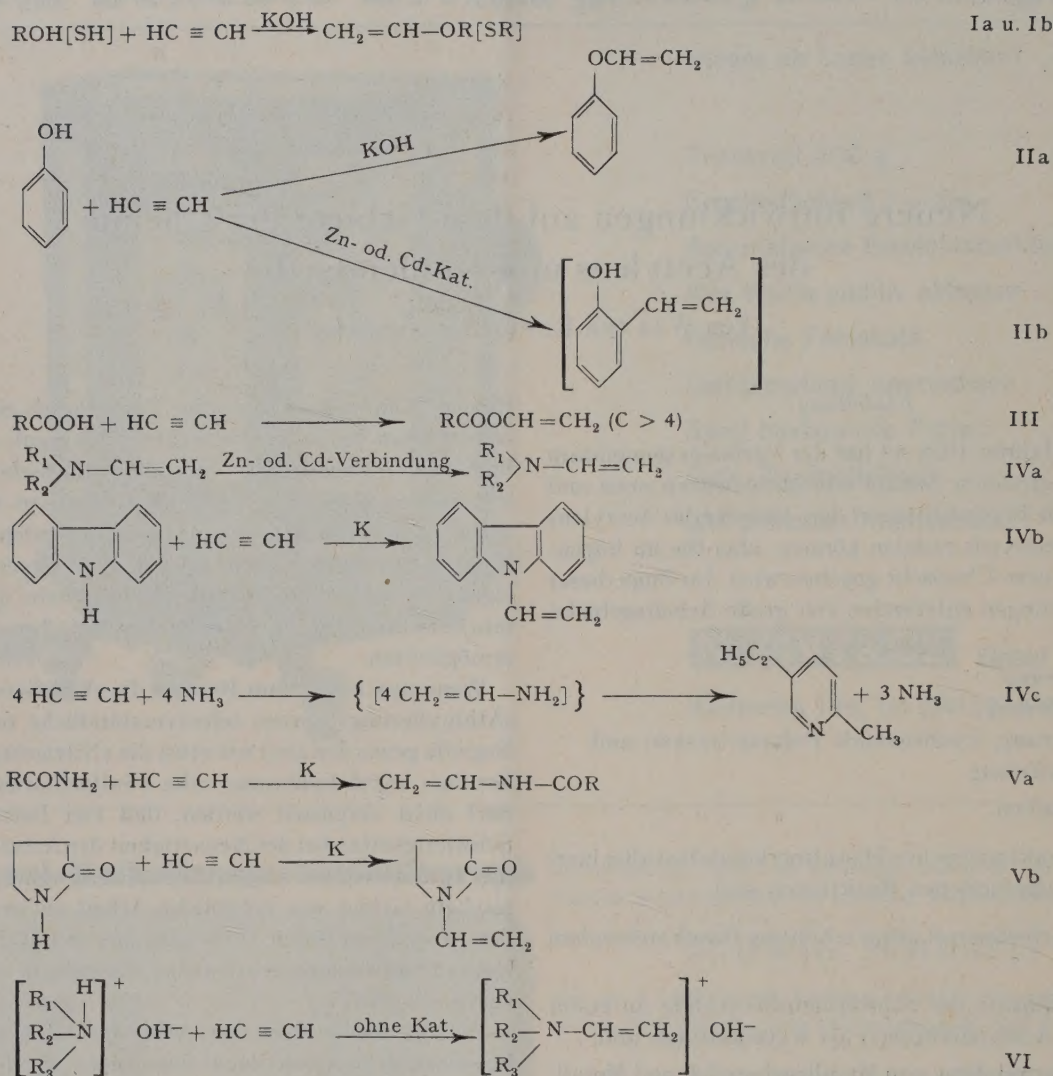
Mit «Äthinylierung» werden Reaktionen des Acetylens oder seiner Monosubstitutionsprodukte mit Aldehyden oder Ketonen, Aminen und Alkylolaminen bezeichnet, bei denen Acetylen unter Erhaltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffskelett des Reaktionspartners herantritt, wobei die Reaktion beim Acetylen selbst einseitig oder auch doppelseitig erfolgen kann.

* Aus dem Hauptlaboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

¹ Eine ausführliche Darstellung der hier skizzierten Arbeiten erfolgt laufend in «Liebigs Annalen der Chemie».

Als Patentinhaberin ist, wenn nicht anders angegeben, die I.G. Farben AG. zu verstehen. Die Patentliste beschränkt sich jedoch auf die wichtigsten Patente. Von der Anführung der zahlreichen entsprechenden Auslandspatente wurde weitgehend Abstand genommen.

Tabelle I
Übersicht über die Vinylierungsreaktionen¹



Unter «Cyclisierung» (cyclisierende Polymerisation) ist die Polymerisation von Acetylenen unter dem Einfluß selektiv wirkender Katalysatoren zu cyclischen Kohlenwasserstoffen (Cyclopolyolefinen der Formel $\text{C}_{2n}\text{H}_{2n}$, wobei $n \geq 3$) zu verstehen.

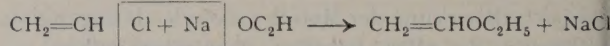
Mit «Carbonylierung» werden die Umsetzungen von Acetylenen oder olefinischen Verbindungen mit CO und Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen bezeichnet, die unter dem katalytischen Einfluß von Metallcarbonylen und Metallcarbonylwasserstoffen verlaufen.

Vinylierung

Die hauptsächlichsten Vinylierungsreaktionen sind aus den schematischen Gleichungen der Tab. I ersichtlich.

Bei Versuchen, in die monomeren Kunststoffvorprodukte (Vinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Acrylester, Acrylnitril usw.), auch die Vinyläther, die hinsichtlich der Unverseifbarkeit ihrer Polymeren besondere Vorteile versprochen, mit einzubeziehen, wurde zunächst

entgegen allen Erwartungen und Literaturangaben gefunden, daß sich Vinylchlorid mit Alkoholaten bzw. mit Ätzalkalien in alkoholischer Lösung im geschlossenen Gefäß bei 80–100°C mit einer Ausbeute von über 90% d. Th. zu Vinyläther und Alkalichlorid umsetzen läßt²:



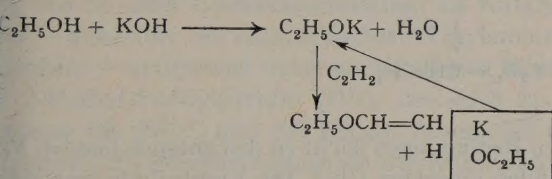
Die Reaktion ist unter Verwendung der doppelten Alkalimenge auch mit dem einfacher zu handhabenden Äthylenchlorid bzw. Äthylidenchlorid mit gleich gutem Erfolg durchführbar³. Auf Grund hierbei gemachte

¹ Vgl. z. B. HOLLEMAN-RICHTER, Lehrbuch der organ. Chemie (21. Aufl., 1940), S. 133, bes. S. 134, Z. 1. – SCHMIDT, Kurzes Lehrbuch der organ. Chemie (2. Aufl., 1920), S. 112. – «Beilstein» (4. Aufl. Band 1, S. 188. – MIASNIKOW, Liebigs Ann. Chem. 118, 330 (1861).

² DRP. 550403 (REPPE) v. 25.12.28; AP. 1941108 v. 26.12.33.

³ DRP. 513679 (ERNST und BERNDT) v. 24.5.27. DRP. 52518 (ERNST und BERNDT) v. 15.6.29. DRP. 550495 (REPPE) v. 11.8.29. AP. 1941108 v. 26.12.33.

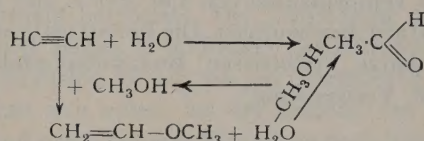
beobachtungen zeigte es sich, daß sich unter dem katalytischen Einfluß von KOH oder NaOH bei Temperaturen von 150–180°C Vinyläther glatt und praktisch quantitativ unmittelbar aus Alkoholen und Acetylen gewinnen lassen¹. Diese Beobachtung war der Ausgangspunkt für eine Acetylendruckchemie, die zu den genannten vier Arbeitsgebieten führte. Ihre Ausgestaltung läßt sich heute noch nicht absehen. Die hohe Reaktionstemperatur der «Vinylierung» bedingt im Falle solcher Alkohole oder Vinyläther, deren Siedepunkte unterhalb der Reaktionstemperatur liegen, ein Arbeiten mit Acetylen unter Druck, der zum Beispiel im Methanol 20 atü, beim Äthanol etwa 10 atü und im Butanol etwa 3 atü beträgt. Liegen die Siedepunkte der Alkohole oder der zu vinylierenden Hydroverbindungen (siehe unten) bei oder oberhalb der Reaktionstemperatur, so wird zweckmäßigerweise ohne Anwendung von Druck gearbeitet. Man kann auch die Vinylierung niederer Alkohole durch Verwendung einer Alkalikonzentrationen und damit bedingter Siedepunkterhöhung ohne Anwendung von Druck durchführen². Der «Vinylierung», die wahrscheinlich, z.B. im Falle des Äthanol, gemäß dem folgenden Formelverlauf verläuft,



lassen sich sämtliche primären Alkohole vom Methanol auswärts bis zu den Montanalkoholen unterwerfen sowie sekundäre und tertiäre Alkohole aliphatischen und aromatisch-aromatischen Charakters. Desgleichen sind auch Reaktion aromatische Oxyverbindungen, wie Phenol, Naphthole usw., zugänglich, ferner hydroaromatische Oxyverbindungen, wie Cyclohexanole und Dekal, Terpenalkohole³, Hydroabietinol⁴ und schließlich Hydroxylgruppen tragende, teilweise verätherte oder acetalisierte Kohlehydrate⁵. Die «Vinylierungsreaktion», die mit einigen Ausnahmen ganz allgemein für organische Oxyverbindungen anwendbar ist, bietet ein bequemes Mittel, durch Anlagerung von Acetylen eine sehr große Zahl energiebeladener und somit polymerisationsfreudiger Stoffe herzustellen. Bisher wurden etwa 200 der verschiedenen Vinyläther hergestellt,

davon etwa 15 in technischem oder großtechnischem Maßstab in Drucktürmen bei kontinuierlicher Arbeitsweise.

Die Vinyläther sind einer Reihe bemerkenswerter Reaktionen zugänglich. Durch katalytische Hydrierung lassen sie sich leicht in sonst schwer herstellbare gemischte Äther mit einer Äthylgruppe überführen. Mit Alkoholen entstehen die entsprechenden Acetaldehydacetale beliebiger Art, wobei auch gemischte Acetale erhältlich sind. Ferner addieren sie leicht Halogenwasserstoff und organische Säuren unter Bildung von α-Halogenäthern und Alkoxy- bzw. Aryloxyäthylidenestern¹. Technisch wichtig ist ihre leichte, quantitativ verlaufende Spaltbarkeit durch bereits sehr verdünnte Säuren, wodurch eine neue Acetaldehydsynthese² ohne Verwendung von Quecksilber gegeben ist, die trotz des scheinbaren Umweges gegenüber dem Quecksilberverfahren wesentliche technische Vorteile bietet:



Die technisch bedeutendste Reaktion der Vinyläther ist ihre leichte Polymerisationsfähigkeit, die unter dem Einfluß sauer wirkender Katalysatoren, wie AlCl_3 , SnCl_4 , ZnCl_2 , BF_3 , BF_3 -Ätherat, $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ usw., spontan eintritt³. Die Polymerisate sind je nach Wahl des Ausgangsmaterials und der Polymerisationsbedingungen (Block-, Emulsions- und Lösungspolymerisation, Polymerisationstemperatur, Menge und Art des Katalysators, Mischpolymerisation usw.) nieder- bis hochviskose Öle, kautschuk- oder wachsartige bis feste oder spröde Massen. In Emulsion können die Vinyläther in Mischung mit anderen Komponenten (z.B. Acrylester, Vinylchlorid) auch oxydativ mit Peroxyden oder Persulfaten polymerisiert werden⁴. In den Mischpolymerisaten spielen die Vinyläther die Rolle von im Polymerisat fest verankerten, nicht flüchtigen Weichmachern. Die auf verschiedenen Wegen gewonnenen Vinylätherpolymerisate finden Verwendung als Klebstoffe, Leime, Heft- und Verbandpflaster, Lackrohstoffe, Textilhilfsmittel, Lederimprägnier- und -pflegemittel, für Kunstleder- und Wachtuchherstellung, Stockpunkts-

¹ DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30; AP. 1959927 v. 26.5.34; 369297 v. 24.12.30; FP. 724955 v. 22.10.31 und Zus. Pat. 2. 639843 (REPPE) v. 10.9.33; AP. 2066076 v. 29.12.36; EP. 936 v. 16.10.33; FP. 427955/45333 v. 1.9.34. DRP. 714490 (REPPE, HECHT) v. 24.12.36. DRP. 643220 (REPPE, W. WOLFF) v. 2.33. DRP. 642939 (KEYSSNER) vom v. 18.8.35. – Consortium Elektrochem. Ind. DRP. 726547 (HALBIG und ROST) v. 6.2.38. DRP. 640510 (REPPE) v. 11.1.34. DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30. DRP. 639843 (REPPE) v. 10.9.33. DRP. 671750 (W. WOLF) v. 2.36. DRP. 715268 (REPPE, HECHT) v. 25.8.35.

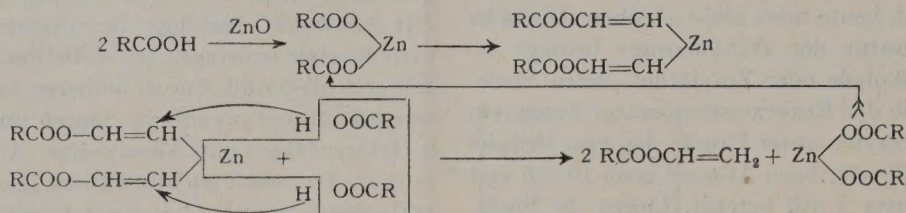
² DRP. 566033 (REPPE, BAUR) v. 24.1.30. DRP. a.I. 70462 (REPPE, BAUR) v. 17.9.41; FP. 892870 v. 26.3.43. DRP. 669961 (KEYSSNER) v. 14.11.34. DRP. 640510 (REPPE) v. 11.1.34; FP. 724955 v. 22.10.31, Zus.-Pat. 45742 v. 8.1.35. ³ DRP. 705273 (REPPE, UFER) v. 17.11.37. DRP. a.I. 74111 (REPPE, EBEL, PESTA) v. 19.1.43; FP. 901885 v. 10.2.44. ⁴ DRP. 591774 (REPPE, SCHLICHTING) v. 27.3.31. DRP. 524189 (SCHLICHTING) v. 28.6.29. DRP. 591845 (REPPE, SCHLICHTING) v. 28.3.31. DRP. 625017 (REPPE, KÜHN) v. 27.7.34. DRP. 679607 (REPPE, W. WOLFF, EICHSTÄDT) v. 8.4.37; FP. 842577 (REPPE, W. WOLFF) v. 25.8.38. DRP. 671750 (W. WOLFF) v. 10.12.36, DRP. 634295 (MÜLLER-CUNRADI, PIEROLI) v. 19.4.34. ⁵ DRP. 634408 (FIKENTSCHER) v. 13.11.30. – CRÄMER, Kunststoffe 30, 337 (1940); Kunststofftechnik, 11, 44 (1941).

erniedriger für Mineralöle usw.¹ Sie sind unter den verschiedensten Bezeichnungen im Handel, als Igevine, Cosale, Lutonale usw.

Bei der Vinylierung von Phenolen, Naphtholen usw. unter Verwendung organischer Zn- oder Cd-Verbindungen (z.B. der Naphthenate) tritt das Acetylen in den

ölfettsäuren (III)¹ auf diese Weise leicht herstellbar. Der Reaktionsverlauf kann gemäß folgender Form angenommen werden.

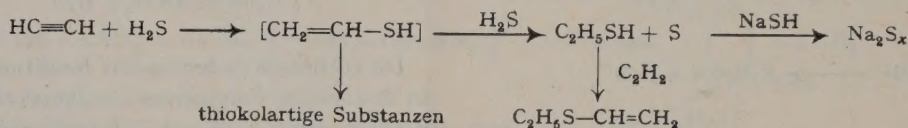
Mit der Vinylierungsmöglichkeit der Carbonsäuren mit $C > 4$ ist wiederum eine weitere Gruppe polymerisationsfreudiger monomerer Vinylverbindungen² zu-



Kern ein unter Bildung von Oxystyrolen, die bereits während des Herstellungsprozesses der Polymerisation anheimfallen (IIb)². Das Verfahren wird in flüssiger Phase bei Temperaturen von 150–200° C und Drucken von 10–20 atü durchgeführt. Die Polyoxystyrole finden als Kunstharze, Preßmassen, Bunahilfsprodukte (Koresin) usw. Verwendung³.

gänglich geworden, die für die verschiedensten Verwendungszwecke einsetzbar sind, z.B. hat der Tallöfetsäurevinylester die Eigenschaften eines trocknenden Öles (Lumitol).

Ähnlich wie die Alkohole und Phenole lassen sich auch ihre Schwefelanaloga, die Merkaptane, Thiophenole, Thionaphthole usw., mit Acetylen unter den glei-



Beim Einsatz der gleichen oder ähnlicher Katalysatoren gelingt es leicht, auch höhere Fettsäuren in ihre Vinylester überzuführen⁴. Zum Beispiel sind u.a. die Vinylester der Öl-, Stearin-, Benzoesäure sowie der technischen Gemische der Montansäuren und der Tall-

chen Bedingungen leicht zu den entsprechenden Vinylsulfiden umsetzen (Ib)³. Die Vinylsulfide reagieren im allgemeinen träger als die Vinyläther⁴, doch zeigen die aus ihnen durch Oxydation erhältlichen Sulfoxyde und Sulfone bemerkenswerte Additionsfähigkeit, beispielsweise gegenüber Natriumbisulfid, Sarkosin und Taurinen⁵. Schwefelwasserstoff selbst reagiert mit C_2H_2 bei gewöhnlichem Druck unter Verwendung von NaSH als Katalysator, z.B. in Glykol als Lösungsmittel, bei etwa 180° C, nach obigem Formelbild⁶.

Amine sind ebenfalls mit Acetylen unter Druck in die entsprechenden Vinyl- und Divinylamine unter Verwendung der gleichen Zn- und Cd-Katalysatoren überführbar (IV). Die Vinylierung primärer und sekundärer aliphatischer Amine hat infolge der Unbeständigkeit der Vinylamine bisher noch zu keinem technischen Er-

¹ DRP. 662936 (REPPE, HÖLSCHER, SCHNEEVOIGT) v. 6.10.35. DRP. 663779 (REPPE, HÖLSCHER) v. 2.10.35. DRP. 679607 (REPPE, W. WOLFF, EICHSTÄDT) v. 8.4.37. DRP. 684820 (REPPE, HÖLSCHER) v. 27.10.35. DRP. 706108 (REPPE, HÖLSCHER, MENDER, BOCK) v. 24.5.36. DRP. 751603 (BURGARD, FIKENTSCHER, KUNZ, HÖLSCHER, KRZIKALLA) v. 17.7.40. DRP. 762871 (HECHT) v. 20.12.41; FP. 814349 (REPPE, HÖLSCHER) v. 26.11.36. FP. 842577 (REPPE, W. WOLFF) v. 25.8.38. DRP. 671750 (W. WOLFF) v. 10.12.36. — KOLLEK, Kunststoffe 30, 229 (1940). — PRILLWITZ, Kunststoffe 27, 295 (1937). — SCHWEN, Melliand's Textilber. 23, 25 (1942). — JORDAN, Kunststoffe 27, 188 (1937).

² DRP. 584840 (REPPE) v. 31.10.30. DRP. 643220 (REPPE, WOLFF) v. 21.12.33.

Beim Arbeiten in der Gasphase werden mit Zn- und Cd-Salzen keine harzartigen Produkte erhalten. — DRP. 642886 (REPPE, KEYSSNER) v. 10.7.32. DRP. 645112 (REPPE, KEYSSNER) v. 24.11.32. DRP. 647036 (REPPE, KEYSSNER) v. 15.10.33. DRP. a.I. 71194 (HECHT) v. 24.12.41; FP. 898591 v. 5.10.43. DRP. a.I. 71156 (HECHT) v. 22.12.41. DRP. 734241 (REPPE, HECHT) v. 10.12.38; FP. 865483 v. 8.5.40.

³ DRP. 734493 (DANE, HECHT, PRILLWITZ) v. 18.3.43. — Vgl. ferner KLINE, Manufacturing of Koresin in Germany, Modern Plastics (Juliheft 1946). — DRP. a.I. 67704 (HECHT, KRÄMER) v. 21.8.40. DRP. a.I. 75126 (HECHT) v. 25.5.43.

Untersuchungen über Alkylphenolharze mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Crotonaldehyd und SCl_2 für den gleichen Zweck (TACKIFIERS), vgl. SMITH, AMBELANG und GOTTSCHALK, Ind. Eng. Chem. 38, 1166 (1946). — DRP. 762871 (HECHT) v. 20.12.41.

⁴ Griesheim-Elektron, DRP. 271381 v. 22.6.12. — DRP. 588352 (REPPE) v. 6.3.32. DRP. 589970 (REPPE) v. 29.5.32. DRP. 740678 (FISCHER, FREYTAG) v. 29.6.39.

¹ DRP. 722465 (REPPE, W. WOLFF) v. 14.8.38.

² DRP. 593399 (REPPE, STARCK, VOSS) v. 6.3.32.

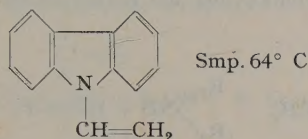
³ DRP. 617543 (REPPE, NICOLAI) v. 24.9.33; FP. 777427 v. 17.8.34. DRP. 704235 (REPPE, FREYTAG) v. 17.6.38; FP. 50627 v. 30.5.39. DRP. 706694 (REPPE, KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 4.5.39. DRP. 696774 (REPPE, FREYTAG) v. 17.12.36. DRP. 696773 (UFER, FREYTAG) v. 1.12.36.

⁴ DRP. 662156 (REPPE, UFER, KÜHN) v. 4.8.34. DRP. 624845 (REPPE, NICOLAI) v. 2.8.34. DRP. 698272 (UFER, HECHT) v. 18.4.35.

⁵ DRP. 635396 (UFER) v. 20.5.34. DRP. 636077 (REPPE, UFER) v. 16.6.34. DRP. 635298 (UFER) v. 16.6.34. DRP. 698272 (UFER, HECHT) v. 18.4.35. DRP. 681338 (UFER) v. 18.12.34. DRP. 663993 (UFER) v. 18.12.34.

⁶ DRP. 625660 (REPPE, NICOLAI) v. 3.8.34.

geführt. Hingegen entstehen bei der Vinylierung cyclischer Amine, die den Pyrrolkern enthalten, wie Pyrrol, Indol und Carbazol, gut definierte N-Vinylverbindungen (IVb)¹. Ähnlich verhalten sich Imidazole, wie Benzimidazol², und sekundäre aromatische Amine, wie Diphenylamin, α - und β -Phenyl-naphthylamin³ usw. Technische Bedeutung hat bisher nur der stabilste Vertreter dieser Körperklasse, das N-Vinylcarbazol



angt, dessen Polymerisationsprodukt unter der Bezeichnung Luvican (in USA. als Polecron) als hochverbleibender, elektrisch hervorragender thermoplastischer Kunststoff im Handel ist. Neben den grundlegenden Vinylierungsarbeiten mußten in diesem Fall neue Wege bei der Polymerisation beschritten werden (katalytisch-oxydative Suspensionspolymerisation⁴).

Ammoniak nimmt bei der Vinylierung eine Sonderstellung ein. Es reagiert in wäßriger Lösung mit Acetylen bei 130–140° C und 20–25 atü Druck bei Verwendung von Ni- oder Co-Hexamminsalzen als Katalysatoren – wohl über die nichtisolierbare Vinylaminzwischenstufe – weitgehend unter unmittelbarer Bildung von 2-Methyl-5-äthylpyridin (IVc), das auch in der Gasphase bei 200° C und 200 atü aus Ammoniak und Vinyläthern als Acetylenlieferanten über Katalysatoren (z. B. Tri-Phosphat) entsteht⁵. 2-Methyl-5-äthylpyridin ist ein wertvolles Ausgangsmaterial für Pyridindicarbonsäure, Nikotinsäure und Nikotinsäureamid⁶ (Coramin und Fermentbestandteil) sowie für eine technisch durchführbare Nikotinsynthese (Umsetzung mit γ -Butyrolakton oder Methylpyrrolidon).

Die Vinylierungsreaktion ist ferner auf Carbon- und Sulfonsäureamide, wie N-Methyl- oder N-Phenylacetamid, p-Toluolsulfonamid usw., ausdehnbar, wobei u. a.

die Kaliumsalze der Amide als Katalysatoren in Frage kommen¹. Größere Bedeutung erlangte bisher nur die Vinylierung der cyclischen Säureamide, in erster Linie des Pyrrolidons (Vb)², das, polymer als wasserlösliches Kolloid «Kollidon»³, in wäßriger Lösung Eingang in die Technik und als Blutersatzflüssigkeit «Periston» medizinische Verwendung gefunden hat⁴.

Die Vinylierung tertiärer Amine in wäßriger Lösung bzw. Suspension verläuft unter Druck und ohne Anwendung von Katalysatoren bereits bei sehr gelinden Bedingungen unter Bildung der entsprechenden quaternären Vinylammoniumverbindungen. Zum Beispiel ist auf diese Weise aus Trimethylamin in etwa 20%iger wäßriger Lösung bei etwa 60° C und 15 atü glatt Neurin erhältlich (VI)⁵.

Die bisher behandelten Vinylierungsreaktionen sind richtiger als «Heterovinylierung» zu bezeichnen, da stets das Acetylen unter Vermittlung eines Heteroatoms (O, S, N) an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt. Die Vinylierung unter Bildung einer neuen C–C-Brücke («Kohlenstoff»- oder «C-Vinylierung») ist nur bei der Umsetzung des Acetylen mit sich selbst, bei der Bildung des Vinylacetylen und seiner höheren Homologa nach NIEUWLAND⁶ bekanntgeworden. Auch die direkte Herstellung von Acrylnitril aus Acetylen und Blausäure mit Hilfe des NIEUWLANDschen Katalysators kann in gewissem Sinn als «C-Vinylierung» aufgefaßt werden. Wenn auch in einigen Fällen, z. B. bei Substanzen mit beweglichen, durch Alkalimetalle vertretbaren Wasserstoffatomen,

¹ DRP. a. I. 63373 (REPPE, KRZIKALLA, DORNHEIM, SAUERBIER) v. 31.12.38.

² DRP. a. I. 63504 (REPPE, SAUERBIER, KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 16.1.39; FP. 865354 v. 3.5.40. DRP. a. I. 77228 (REPPE, KRZIKALLA) v. 17.4.44. DRP. a. I. 78089 (BENISCHEK) v. 23.8.44.

³ DRP. 737663 (REPPE, SCHUSTER, HARTMANN) v. 17.1.39; FP. 865428 v. 4.5.40. DRP. 738753 (SCHUSTER, HARTMANN) v. 7.5.39. DRP. 757355 (SCHUSTER, SAUERBIER, FIKENTSCHER) v. 2.8.39; FP. 879293 v. 13.1.42. DRP. a. I. 76306 (REPPE, HERRLE, FIKENTSCHER) v. 20.11.43.

⁴ DRP. 738994 (WEESE, HECHT, REPPE) v. 20.3.41. – HECHT und WEESE, Münch. med. Wschr. 1943, Nr. 1, S. 11. – BENNHOLD, SCHUBERT, Z. ges. exp. Med. 113, 722 und Klin. Wschr. 1944, I. 30. – KLEE, Münch. med. Wschr. 1943, Nr. 2, S. 29. – JEFFICH, Mschr. Kinderheilk. 92, 28 (1943). – TOENNIS, Richtl. für Behandlung von Gehirnverletzungen durch Geschosse und Beurteilung ihrer Folgen (LEHMANN, München 1942). – DUETTMMANN, Zbl. Chir. 1941, 530. – BOVET, COURROISIER und DUELOT, C. R. Acad. Sci. Paris 224, 70 (1947) u. a. m. – DRP. 743945 (FIKENTSCHER, GÄTH) v. 13.6.40. DRP. a. I. 78004 (SÄTTLER, KRÖPER) v. 9.8.44. DRP. a. I. 77863 (KRÖPER) v. 26.7.44.

⁵ DRP. a. I. 73024 (REPPE, MAGIN) v. 22.8.42. DRP. a. I. 74461 (REPPE, MAGIN) v. 26.2.43. DRP. 744414 (HECHT, GÄSSENMEIER) v. 18.8.39. FP. 879320 v. 16.2.42.

⁶ NIEUWLAND u. a., J. Amer. Chem. Soc. 53, 4197 (1931). – DUPONT (NIEUWLAND), DRP. 588283 v. 24.6.31; AP. 1811959 v. 13.9.28. AP. 1924979 v. 26.6.28. AP. 1926039 v. 16.2.32. – DRP. 639242 (STÄDTLER, AUERHAHN) v. 15.11.34; FP. 797642 v. 13.11.35. DRP. 707374 (STÄDTLER, LORENZ) v. 1.12.34; FP. 798309 v. 26.11.35. FP. 792642 (STÄDTLER, AUERHAHN) v. 18.7.35. DRP. 540003 (BAUMANN und TANNENBERGER) v. 24.5.30. Vinylacetylen neben Butadien durch Reduktion von Diacetylen mit CrCl₂.

Weitere Verfahren zur Darstellung von Vinylacetylen sind weniger erfolgreich. – Vgl. Ammonia Casale S. A., FP. 797935 v. 18.11.35. – Mignone, FP. 805621 v. 12.8.35. – Consortium f. elektrochem. Ind., FP. 844013 v. 11.6.38; EP. 514929 v. 11.6.38.

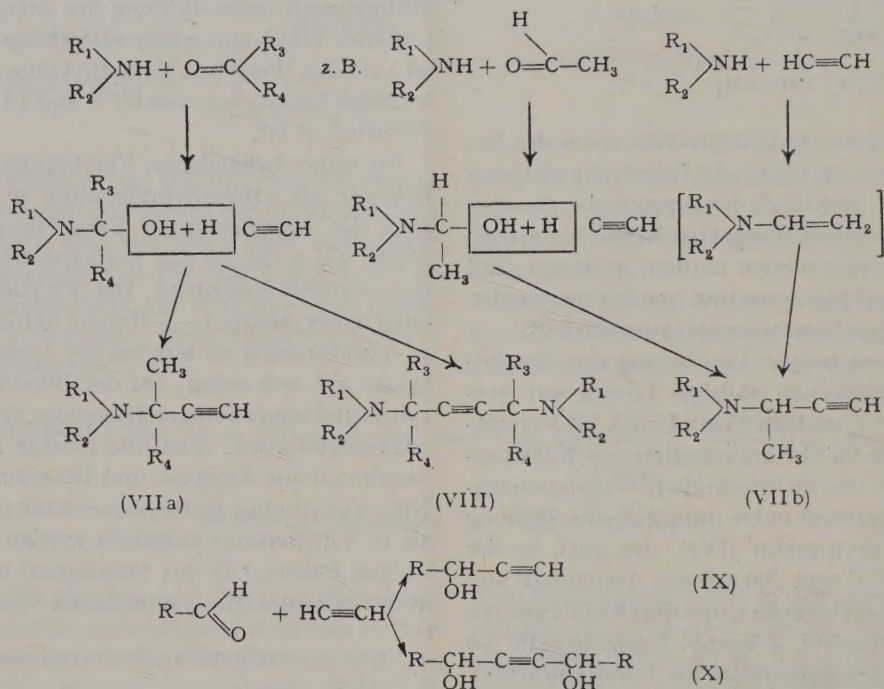
wie Inden und Fluoren, eine «C-Vinylierung» erzielt werden konnte und auch die Bildung der Oxystyrole (Tab. I, IIb)¹ als solche betrachtet werden kann, so steht doch das weite Gebiet der «Kohlenstoffvinylierung» der Forschung noch völlig offen.

Äthinylierung

Die Äthinylierungsreaktionen, bei denen das Acetylen im Gegensatz zur «Heterovinylierung» unter Er-

R_1 bis R_4 sind Wasserstoff- oder Alkyl-, Aralkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- oder heterocyclische Reste. Der Konstitutionsbeweis der Propargylamine (VIIa und b) ergibt sich aus der Identität der auf verschiedenen Wegen hergestellten Produkte¹ (s. nachstehendes Formelbild).

Die genannten Äthinylierungsreaktionen verlaufen mit Acetylen unter Druck (5–20 atü) und bei Temperaturen um 100°C mit Schwermetallacetyliden, insbesondere Acetylenkupfer, als Katalysator.



haltung der Dreifachbindung unmittelbar an das Kohlenstoffgerüst des Reaktionspartners herantritt, können entsprechend den beiden Methingruppen des Acetylen sowohl einseitig als doppelseitig verlaufen. Je nach dem Ausgangsmaterial (Alkylolamine, Amine, Aldehyde oder Ketone) führen sie zu Propargylaminen (VIIa und b), Diaminobutinen (VIII)², Alkinolen (IX) und Alkindiolen (X)³, gemäß den obigen Formelbildern.

¹ Siehe Note 2, S. 96, Kol. 1.

² DRP. 724759 (REPPE, KEYSSNER, HECHT) v. 29.7.37. DRP. a. I. 75945 (REPPE, HECHT, FINKENAUER) v. 28.9.43. – MANNICH und CHANG, Ber. Dtsch. chem. Ges. 66, 418 (1933). – DRP. 734241 (REPPE, HECHT) v. 10.12.38. – COFFMANN, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1978 (1935). – DRP. a. I. 60363 (REPPE, RITZENTHALER) v. 27.1.38; EP. 510876 v. 3.2.38. DRP. 725326 (REPPE, KEYSSNER) v. 28.8.37. DRP. 726714 (REPPE, KEYSSNER) v. 30.10.37. DRP. a. I. 66176 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 16.12.39; FP. 880372 v. 21.3.42. DRP. 765063 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.7.39; FP. 846475/51947 v. 13.2.42.

³ Vgl. LESPIEAU, Ann. Chim. (8) 27, 170 (1912). – DUPONT, Ann. Chim. (8) 30, 485 (1913). – LESPIEAU, Ann. Chim. (9) 2, 280 (1914). – JOZITSCH, J. Russ. Phys. Chem. Ges. 38, 252 (1906). – DRP. 728466 v. 29.10.38. DRP. 740987 (REPPE, KEYSSNER) v. 20.11.37. DRP. a. I. 64231 (REPPE, STEINHOFFER, SPÄNIG, SCHMIDT) v. 29.3.39; Schw. P. 220204 v. 19.3.40. EP. 865299 v. 30.4.40. DRP. 740514 (REPPE, STEINHOFFER, SPÄNIG, LOCKER) v. 8.9.39; Schw. P. 220208 v. 29.7.40.

Von großem technischen Interesse ist die Alkinolsynthese mit Formaldehyd, die u. a. zu einem neuen Butadienverfahren führt (s. Formel S. 99).

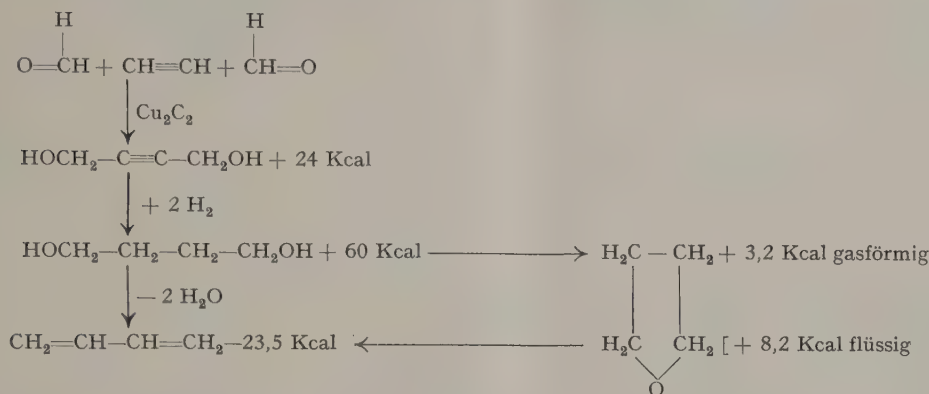
Die erste Stufe, die Butindiolstufe des im größten technischen Maßstab in Ludwigshafen ausgearbeiteten neuen Bunaverfahrens, wird in 18 m langen Hochdrucktürmen von 1,5 m lichter Weite durchgeführt. Jedes der 8 vorhandenen Aggregate von gleicher Größe enthält 25 m³ Kontaktträger, auf dem je 1,5 t Acetylenkupfer, also insgesamt 12 t Acetylenkupfer, niedergeschlagen sind. Über den Kupferacetylidkatalysator riecht eine technische wäßrige Formaldehydlösung bei 100°C herab, während in gleicher Richtung 350 m³ reine Acetylen pro Aggregat bei 5 atü im Kreislauf geführt werden. Jeder der 8 Reaktionstürme produziert täglich

DRP. 729289 (NIEMANN, V. KUTEPOW) v. 6.9.40. DRP. a. I. 7005 (REPPE, PASEDACH) v. 12.7.41. DRP. 764596 (REPPE, STEINHOFFER, SPÄNIG, RAGER) v. 12.3.39. DRP. a. I. 64178 (EBEL, PESTA) v. 24.3.39. DRP. 744081 (EBEL, PESTA) v. 21.7.38; FP. 862386 v. 13.7.39. DRP. 734881 (REPPE, STEINHOFFER, TRIESCHMANN) v. 25.7.39. DRP. 725326 (REPPE, KEYSSNER) v. 28.8.37. DRP. 726714 (REPPE, KEYSSNER) v. 30.10.37; EP. 508062 v. 20.12.37.

¹ DRP. 730850 (REPPE, H. SCHOLZ) v. 28.11.37; FP. 846475 v. 23.11.38. DRP. 765063 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.7.39. FP. 846475/51947 v. 13.12.42.

wa 20 t Butindiol 100%ig in Form einer etwa 30%igen wäßrigen Lösung. Die hierbei getroffenen Sicherheitsmaßnahmen (Gaskompression und Gasförderung mittels Wasserringpumpen, Auslegen sämtlicher weiten Rohre mit Rohrbündeln, Ausfüllen aller freien Räume (Rührer, Abscheider) mit Raschig-Ringen usw. ge-

d. Th. neben geringen Mengen Butanol) wird nach Zugabe kleiner Mengen Phosphorsäure (p_H 2) auf 270° C aufgeheizt, wobei sich ein Druck von 70 atü einstellt¹. Unter diesen Bedingungen erfolgt praktisch quantitativ Dehydratisierung des Butandiols in seiner etwa 35%igen wäßrigen Lösung zum Tetrahydrofuran, das laufend



lten dieses auf den ersten Blick als außerordentlich gewagt erscheinende Verfahren völlig gefahrlos. Die genannten Sicherheitsmaßnahmen wirken einer eventuell entstandenen Zersetzung entgegen, verhindern schädliche Explosionen und machen vor allem Detonationen unmöglich.

Der für die technische Butindiolsynthese verwandte Katalysator wird durch Imprägnieren von Kieselsträngen (geformtes Kieselgel) mit Kupfer-Wismutnitratslösung (Kupfer:Wismut = 12:4), nachfolgendes Trocknen und Muffeln bei etwa 400° C und «Entwicklung» des gewonnenen CuO-Bi₂O₃-Katalysators im Reaktionsstrom durch Behandeln mit verdünnter Formaldehydlösung und N₂-haltigem Acetylen unter Druck hergestellt. Hierbei entsteht aus dem Kupferoxyd Kupferacetylid bzw. eine Additionsverbindung von Kupferacetylid und Acetylen, die den eigentlichen Katalysator darstellt.

Die die Reaktionstürme verlassende etwa 35%ige wäßrige Butindiollösung, die geringe Mengen Propargylalkohol und nicht umgesetzten Formaldehyd enthält (Ausbeute 92% Butindiol neben 4% Propargylalkohol), wird nach Abtrennung und Rückführung des Propargylalkohols¹ und nicht umgesetzten Formaldehyds unmittelbar kontinuierlich der Hochdruckdehydratation bei 200–300 atü H₂-Druck und 70–140° C mit einem auf Träger fixierten Cu-Ni-Mn-Katalysator unterworfen² (Rieselverfahren). Die erhaltene etwa 95%ige wäßrige Butindiollösung (Ausbeute etwa 95%)

entspannt und mittels eines spezifischen Dehydratisierungskatalysators (NaH₂PO₄ + H₃PO₄ + Butylaminphosphat auf gekörntem Graphit) im Kreislaufverfahren in Butadien übergeführt wird³. Das mit dem technischen Formaldehyd in die Synthese eingebrachte Wasser wird durch Einschaltung der Tetrahydrofuranstufe ohne Verdampfung mit allen im Laufe der Synthese entstandenen Verunreinigungen entfernt.

Gegenüber dem Vierstufenverfahren³ bietet der neue Weg den großen Vorteil, daß theoretisch nur die Hälfte der Kohlenstoffatome des Butadiens dem Acetylen, der Rest jedoch der energetisch günstiger liegenden Wassergasbasis entstammt. Praktisch ist infolge Bildung geringerer Nebenprodukte und höherer Ausbeuten weniger als ein Drittel des beim Vierstufenverfahren benötigten Acetylen erforderlich. Die Energiebilanz wird dadurch wesentlich verbessert. Außerdem entfällt bei dem neuen Verfahren die Verwendung des gesundheitsschädlichen Quecksilbers, während beim Vierstufen-

(NIEMANN, TRIESCHMANN) v. 20.6.42. DRP. 743 000 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 25.6.42; FP. 906 116 v. 27.7.44. DRP. a. I. 69381 (STEINHOFFER, TRIESCHMANN) v. 5.4.41. DRP. a. I. 69382 (STEINHOFFER, TRIESCHMANN) v. 8.4.41.

¹ DRP. 696 779 (REPPE, HECHT, STEINHOFFER) v. 30.10.37. DRP. 700 036 (REPPE, HECHT, STEINHOFFER) v. 23.12.37. Dehydratation in flüssiger Phase. — DRP. 715 815 (REPPE, HECHT, STEINHOFFER) v. 9.11.37. Dehydratation in der Gasphase.

Vgl. ferner HENRY, C.R.Acad. Sci. Paris 143, 1221 (1906). — DRP. 711 709 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 6.5.39; FP. 865 065 v. 19.4.40. DRP. 713 565 (REPPE, TRIESCHMANN) v. 20.6.39. DRP. 721 004 (REPPE, EILBRACHT, TRIESCHMANN, HRUBESCH) v. 30.4.40. DRP. 740 187 (HRUBESCH, v. KUTEPOW) v. 4.4.40.

² Österr. P. 82 804 (MATHEWS und STRANGE) v. 15.11.15; EP. 211 73 (SPENCE, CLARK) v. 17.9.12. DRP. 725 532 (REPPE, STEINHOFFER, HECHT) v. 5.11.37.

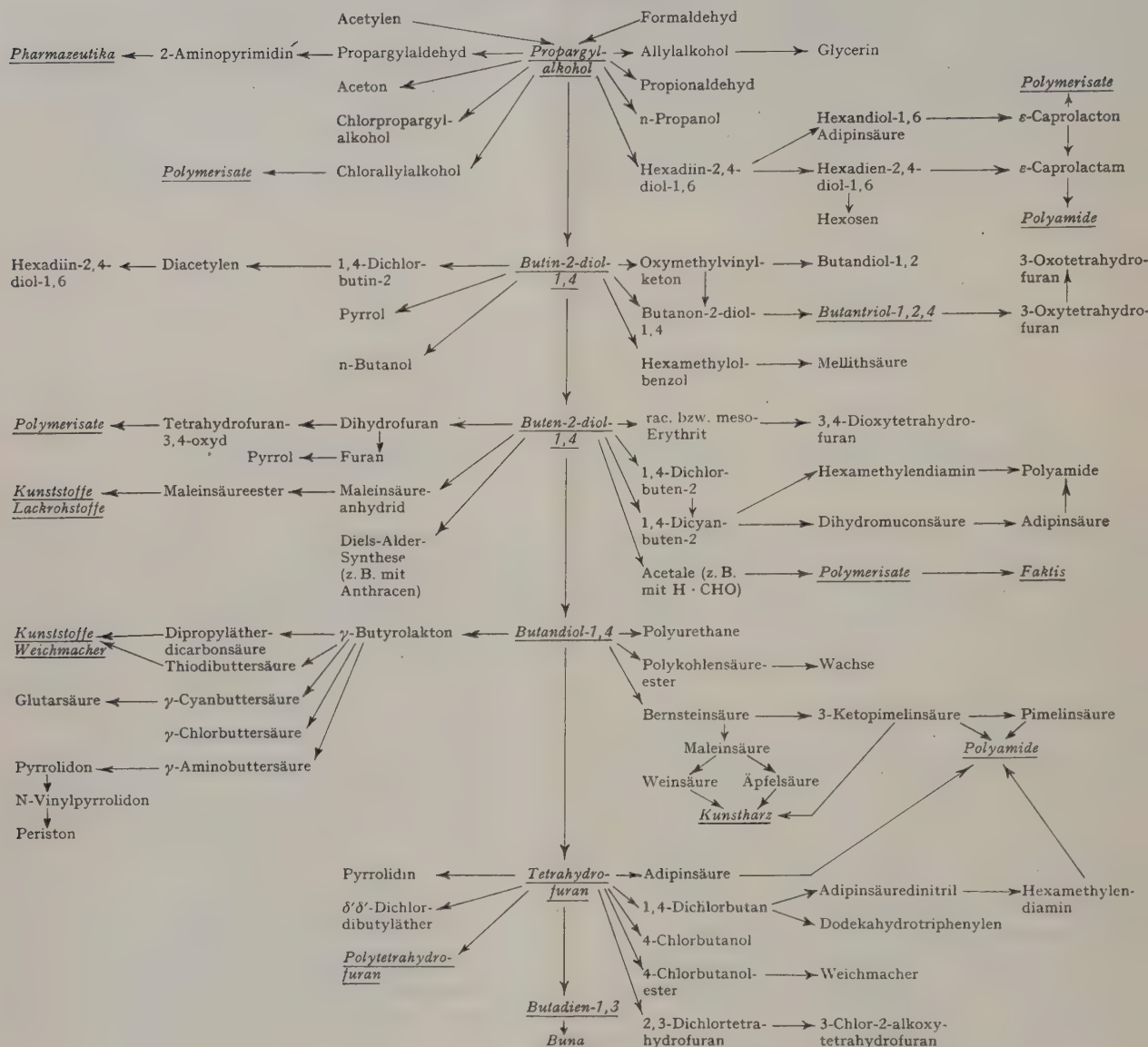
Vgl. ferner OSTROMYSSLENSKI, J. Russ. phys. chem. Ges. 47, 1472, 1969 (1915); Chem. Zbl. I., 780, 1133 (1916). — DRP. 578 994 (REPPE, HOFFMANN) v. 3.12.27. DRP. 610 371 (REPPE, HOFFMANN) v. 15.3.28. DRP. a. I. 67 477 (REPPE, STEINHOFFER, DAUMILLER) v. 19.7.40. DRP. 764 947 (REPPE, STEINHOFFER, DAUMILLER) v. 7.4.39; FP. 864 674 v. 5.4.40. DRP. a. I. 64 312 (RAGER, SCHMIDT) v. 6.4.39.

³ Acetaldehyd → Aldol → 1,3-Butylenglycol → Butadien.

¹ DRP. 734 881 (REPPE, STEINHOFFER, TRIESCHMANN) v. 25.7.39. DRP. a. I. 642 31 (REPPE, STEINHOFFER, SPÄNIG, SCHMIDT) v. 29.3.39. Schw. P. 220 204 v. 19.3.40. — Dupont, DRP. 752 949 (PETERS) v. 29.6.40. — DRP. 744 789 (EBEL, SAUER) v. 19.6.41.

² DRP. a. I. 59 464 (REPPE, HECHT) v. 30.10.37; EP. 508 944 v. 12.37; FP. 844 533 v. 8.10.38. DRP. a. I. 61 116 (SCHMIDT, JULZ) v. 16.4.38; FP. 853 148 v. 15.4.39; It. P. 373 989 v. 7.4.39; auch SALKIND, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 187 (1923); 60, 1125 (1927). — OTT und SCHRÖTER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 635 (1927). — LESPIEAU, C.R.Acad. Sci. Paris 160, 1761 (1910). — DRP. 762 844

Tabelle II
Alkinolsynthese mit Formaldehyd



verfahren pro t Buna etwa 4 kg Quecksilber verlorengehen.

Die technische Bedeutung der neuen Alkinolsynthese aus Formaldehyd und Acetylen besteht nun nicht nur in einer neuen Synthese des Butadiens und damit des Bunas, sondern es eröffnen sich darüber hinaus neue, technisch einfache Wege zur Darstellung bisher nur schwer zugänglicher Körperklassen. Nähere Einzelheiten sind aus obiger Tab. II¹, die aber nur die

hauptsächlichsten Reaktionsmöglichkeiten enthält, zu ersehen.

Aus Acetylen und Formaldehyd entsteht unter der katalytischen Einwirkung von Acetylenkupfer zunächst Propargylalkohol, der durch Anlagerung eines weiteren Mols Formaldehyd in Butindiol übergeht. Man kann nun durch geeignete Maßnahmen (Erhöhung der Acetylenkonzentration, Arbeiten unter Zusatz von Lösungsmitteln, Variation des Katalysators, Gegenstromprinzip usw.) die Reaktion auch so leiten, daß sich überwiegend Propargylalkohol neben nur wenig Butindiol bildet. Auf diesem Wege ist heute der Propargylalkohol in beliebigen Mengen herstellbar und ein billiges Ausgangsmaterial für weitere Synthesen geworden.

Die Hydrierung des Propargylalkohols ist ein Musterbeispiel für die selektive Katalyse. Je nach der Art des Katalysators und der angewandten Reaktionsbe-

¹ DRP. a.I. 71910 (KRZIKALLA, FROST, WOLDAN) v. 24.3.42. - DRP. a.I. 71964 (REPPE, PASADACH) v. 2.4.42; EP. 905135 v. 19.6.44. DRP. a.I. 70003 (PASADACH, STEINHOFFER) v. 4.7.41. DRP. a.I. 76965 (KRÖPER) v. 3.3.44. - DRP. a.I. 69640 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 19.5.41. DRP. a.I. 72456 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 8.6.42. - DRP. 734474 (SCHUSTER, KELLER) v. 20.4.41. DRP. a.I. 64748 (SCHUSTER, KELLER) v. 3.6.39; FP. 923893 v. 15.3.46. DRP. a.I. 64959 (SCHUSTER, KELLER) v. 24.6.39. - DRP. a.I. 70999 (REPPE, PISTOR) v. 1.12.41. - DRP. 764595 (REPPE, PASADACH) v. 14.2.39.

dingungen (in erster Linie des p_H) können entweder Allylalkohol¹ oder n-Propanol oder auch Propionaldehyd² ohne wesentliche Nebenprodukte erhalten werden. Die partielle Hydrierung des Propargylalkohols führt in guter Ausbeute zum Allylalkohol, der in bekannter Weise, z.B. durch Anlagerung von unterchloriger Säure (bzw. Chlor und Wasser), und nachfolgende Verseifung oder durch unmittelbare Anlagerung von H_2O_2 mittels OsO_4 als Katalysator in Glycerin übergeführt werden kann. Diese Reaktionsfolge ist eine elegante neue Synthese für das in vielen Fällen unersetzbliche Glycerin.

Es ist noch kurz darauf hinzuweisen, daß Propargylalkohol leicht Halogenwasserstoff addiert und in Chlorallylalkohol³, der für Polymerisate und Mischpolymerisate als solcher oder auch in Form seiner Ester Verwendung finden kann, übergeht. Bei der Oxydation des Propargylalkohols, z.B. mit Braunstein-Schwefelsäure, erhält man den interessanten Propargylaldehyd⁴, das wichtige Ausgangsmaterial für 2-Amino-pyrimidin (Komponente für Pyrimin oder Debenal). Unter dem katalytischen Einfluß von Kupferchlorür lassen sich 2 Moleküle Propargylalkohol mit Luft oder Sauerstoff zu Hexadiin-2,4-diol-1,6⁵ zusammenoxydieren, das leicht in Hexandiol-1,6 und weiterhin in Adipinsäure übergeführt werden kann. Durch katalytische Dehydrierung ist aus Hexandiol-1,6 leicht ϵ -Caprolakton⁶ und hieraus ϵ -Caprolaktam, wichtige Bausteine für Polyamide, erhältlich. Die Addition von Alkoholen, z.B. Methanol an Propargylalkohol, führt über das zunächst entstehende Dimethyl-dimethoxydioxan zum bisher schwer zugänglichen Acetol⁷.

Butindiol, das erste Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese, zeigt einige interessante Reaktionen. Ähnlich wie 3 Moleküle Acetylen unter Bildung des Benzolringes zusammentreten können, vereinigen sich unter bestimmten Bedingungen 3 Moleküle Butindiol zum Hexamethylolbenzol. Der Ersatz der Hydroxylgruppen des Butindiols durch Chlor mit Hilfe von Thionylchlorid und die anschließende HCl-Abspaltung aus dem zunächst erhaltenen 1,4-Dichlorbutin mittels alkoholischen Kalis bietet einen bequemen Weg zur Herstellung von Diacetylen⁸ im Laboratorium.

¹ DRP. a.I. 69383 (SCHLICHTING, KLAGER) v. 8.4.41. DRP. a.I. 72095 (höhere Homologe des Propinols) (REPPE, SCHLICHTING, KLAGER, FRIEDERICH) v. 25.4.42. DRP. a.I. 74084 (REPPE, BAUER) v. 12.1.43; FP. 903625 v. 24.4.44.

² DRP. 717062 (TRIESCHMANN, JUTZ, REICHENEDER) v. 3.10.39. – WESTON und ADKINS, J. Amer. Chem. Soc. 51, 2430 (1939).

³ DRP. 764595 (REPPE, PASEDACH) v. 14.2.39.

⁴ DRP. a.I. 76416 (LEVERKUSEN) v. 1.12.43.

⁵ SALKIND und NOGAIDELI, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) 8 (70), 1816 (1938); Chem. Zbl. 1939, I, 4919. – SALKIND und GWERDZITELI, J. Chim. gén. (russ.) 9, 971 (1939); Chem. Zbl. 1940, I, 1004. – DRP. a.I. 73728 (REPPE, KOHLER) v. 1.12.42; FP. 906142 v. 28.7.44. DRP. a.I. 78486 (REPPE, v. KUTEPPOW, KRÖPER) v. 6.11.44. DRP. a.I. 72176 (REPPE, KOHLER) v. 1.5.42. DRP. a.I. 70916 (KOHLER, SCHLICHTING, PREISS) v. 19.11.41.

⁶ DRP. 704237 (REPPE, KRÖPER, W. SCHMIDT) v. 3.9.38.

⁷ BERGMANN und LUDEWIG, Liebigs Ann. Chem. 436, 174 (1924).

⁸ DRP. 740637 (KEYSSNER, EICHLER) v. 20.1.39. DRP. a.I. 61962 (REPPE, KEYSSNER, SCHMIDT) v. 16.7.38.

Butindiol verhält sich bei der Hydrierung unter verschiedenen Bedingungen ähnlich wie Propargylalkohol. Bei hohen Temperaturen mit Kupferkatalysatoren wird überwiegend n-Butanol¹ erhalten; die partielle Hydrierung führt zum Butendiol², und zwar überwiegend zur cis-Form, die Perhydrierung zum Butandiol. Butindiol lagert in verdünnter wäßriger Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Quecksilbersulfat und Schwefelsäure 1 Mol H_2O an, wodurch nach vorheriger Umlagerung zu Oxyvinylmethylketon 2-Ketobutandiol-1,4³ entsteht. Durch katalytische Hydrierung wird hieraus Butantriol-1,2,4⁴ gewonnen, das in vielen Fällen an Stelle von Glycerin eingesetzt⁵ und durch Wasserabspaltung in 3-Oxytetrahydrofuran übergeführt werden kann⁶.

Die Oxydation des Butendiols mit unterchloriger Säure oder Wasserstoffperoxyd bzw. Natriumpersulfat liefert razemischen Erythrit⁷; mit Kaliumpermanganat oder Kaliumchlorat in Gegenwart von Osmiumtetroxyd als Katalysator entsteht Mesoerythrit⁸. Der auf diesen Wegen jetzt leicht zugänglich gewordene Erythrit kann für die Herstellung von Alkydharzen und Weichmachern sowie als Tetranitrol für pharmazeutische Zwecke verwendet werden. Bei der katalytischen Oxydation des Butendiols in der Gasphase entsteht die für das gesamte Gebiet der Kondensations- und Polymerisationsreaktionen wichtige Maleinsäure. Zweckmäßigerweise wird hierbei der innere Äther des Butendiols, das Dihydrofuran⁹, eingesetzt.

Butandiol kann auf Grund seiner Eigenschaft als Glycerinersatz verschiedenen Verwendungszwecken zugeführt werden. Seine Ester mit ein- und mehrbasischen Carbonsäuren, Polyacetale, Polykohlen-säureester usw., sind hochwertige Weichmacher,

¹ DRP. a.I. 61116 (SCHULZ, WENDERLEIN) v. 16.4.38; FP. 853148 v. 15.4.39.

² DRP. a.I. 61116 (SCHULZ, WENDERLEIN) v. 16.4.38; FP. 853148 v. 15.4.39, Beispiel 4. DRP. a.I. 59465 (REPPE, SCHNABEL) v. 30.10.37; EP. 508543 v. 29.12.37 (Reduktion mit Zinkstaub und Alkalihydroxyd). DRP. 727476 (REPPE, ROTHHAAS, SCHMIDT, LÜHDEMANN) v. 25.3.37; EP. 501015 v. 16.8.37. DRP. 753951 (REPPE, ROTHHAAS) v. 14.5.37; EP. 504957 v. 29.12.37. DRP. 734312 (SCHNABEL, SCHMIDT, HEINTZ) v. 20.7.38. DRP. a.I. 69216 (REPPE, FRIEDERICH) v. 24.3.41.

³ DRP. 750057 (REPPE, PASEDACH) v. 26.11.40. DRP. a.I. 75905 (REPPE, PASEDACH) v. 21.9.43. DRP. a.I. 75907 (REPPE, PASEDACH) v. 21.9.43. DRP. a.I. 71962 (REPPE, PASEDACH) v. 2.4.42; FP. 892190 v. 13.3.43. DRP. a.I. 71963 (REPPE, PASEDACH) v. 2.4.42; FP. 903685 v. 26.4.44.

⁴ DRP. a.I. 68423 (REPPE, PASEDACH) v. 7.12.40; Schw.P. 227122 v. 20.2.42. DRP. a.I. 69275 (REPPE, PASEDACH) v. 29.3.41; FP. 892145 v. 12.3.43.

⁵ DRP. a.I. 69275 (REPPE, PASEDACH) v. 29.3.41.

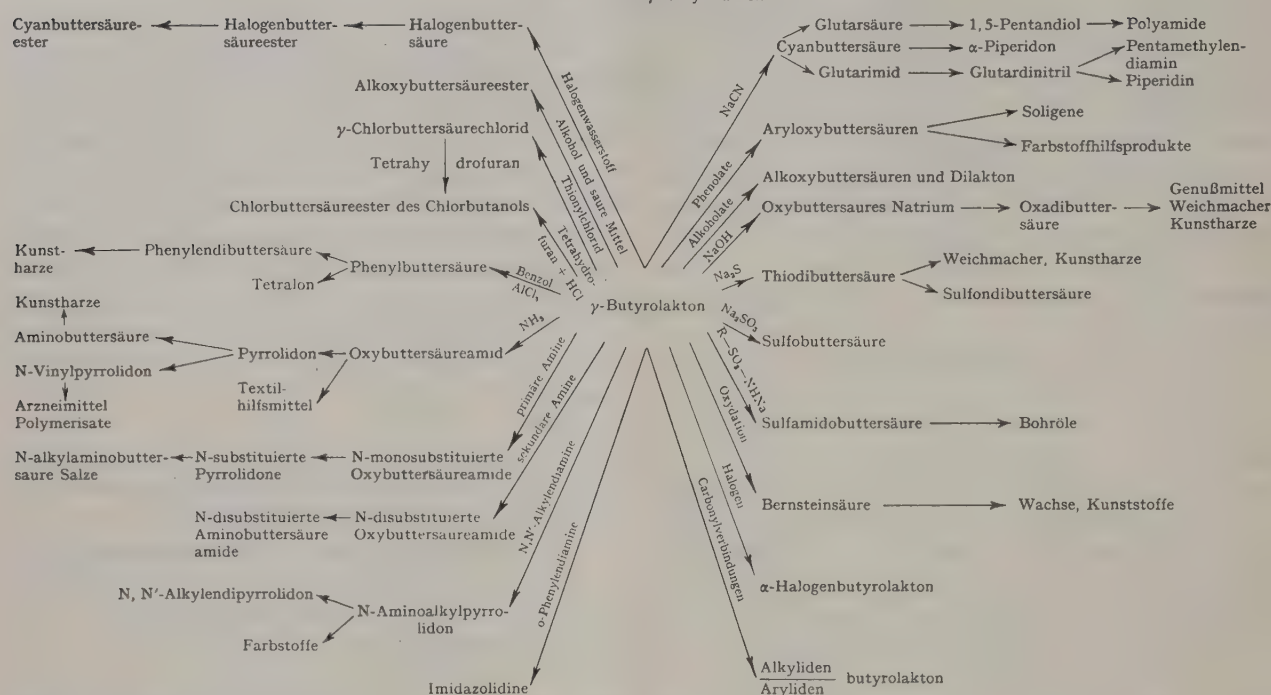
⁶ DRP. a.I. 72555 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 20.6.42. DRP. a.I. 72688 (KRÖPER) v. 9.7.42; FP. 903053 v. 28.3.44.

⁷ DRP. 734025 (REPPE, SCHNABEL) v. 26.2.38; EP. 512182 v. 27.6.38. DRP. a.I. 71172 (KRZIKALLA) v. 20.12.41. DRP. a.I. 77561 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 9.6.44.

⁸ DRP. a.I. 74206 (BAUER) v. 29.1.43. DRP. a.I. 75412 (BAUER) v. 24.2.43. DRP. a.I. 74494 (BAUER) v. 4.3.43. DRP. a.I. 74734 (AMBROS, BAUER) v. 21.3.43. DRP. a.I. 75762 (BAUER) v. 28.8.43.

⁹ DRP. 695218 (REPPE, SCHNABEL) v. 3.2.38. DRP. 695219 (REPPE, SCHNABEL) v. 3.2.38. DRP. 709370 (REPPE, DROSSBACH) v. 31.10.37. DRP. a.I. 72106 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 27.4.42.

Tabelle III

Reaktionen mit γ -ButyrolaktonWachse und Lackrohstoffe¹.

Ein interessantes Verhalten zeigt das Butandiol bei der Dehydrierung. Statt des zu erwartenden Bernsteinaldehyds entsteht über Kupferkatalysatoren bei etwa 200°C — wahrscheinlich infolge intramolekularer CANNIZZAROScher Reaktion — γ -Butyrolakton in nahezu quantitativer Ausbeute².

Die jetzt leichte Zugänglichkeit des γ -Butyrolaktone rückt wiederum eine ganze Körperklasse in den Kreis fabrikatorischer Erwägungen. Wie die Tab. III³ zeigt, entstehen mit Halogenwasserstoffen γ -Halogenbuttersäuren, mit Alkalilaugen oxybuttersaures bzw. dipropylätherdicarbonsaures Alkali, mit Natriumsulphydrat thiodibuttersaures Natrium⁴ usw. Beide Dicarbonsäuren

sind interessante Ausgangsmaterialien für Polyamide, Alkydharze und Weichmacher. Mit Natriumcyanid entsteht aus γ -Butyrolakton γ -cyanbuttersaures Natrium¹. Durch Hydrierung der Cyanbuttersäure ist α -Piperidon² und durch Verseifung Glutarsäure erhältlich. Letztere, eine brauchbare Komponente für Alkydharze und Weichmacher, kann katalytisch mit Ammoniak in ihr Dinitril und dieses weiterhin durch Hydrierung sowohl in Pentamethyldiamin-1,5 als auch in Piperidin³ verwandelt werden. Pentandiol-1,5 ist durch katalytische Hydrierung des Glutarsäureesters gewinnbar. Sowohl Pentamethyldiamin-1,5 als Pentandiol-1,5 können als Bausteine für Superpolyamide und -urethane dienen. Butyrolakton reagiert ferner mit aromatischen Kohlenwasserstoffen unter der Einwirkung FRIEDEL-CRAFTSScher Katalysatoren. Es entstehen z. B. aus Benzol, Butyrolakton und Aluminiumchlorid Phenylbuttersäure und Phenylendibuttersäuren⁴; Phenolate bilden mit Butyrolakton Alkalisalze der Phenoxybuttersäuren⁵, die in Form ihrer Kobalt-, Mangan-, Zink- und Bleisalze als Trockenstoffe (Soligene) und in Form ihrer Ester mit mehrwertigen Alkoholen als Farbstoffhilfsprodukte von Interesse sind. Mit Ammoniak oder Ami-

¹ DRP. a. I. 73977 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 4.1.43. DRP. a. I. 68699 (HÖCHST) v. 24.1.41. DRP. 728981 (LEVERKUSEN) v. 13.11.37. DRP. a. I. 73748 (STEINHOFFER, PESTA) v. 2.12.42; FP. 903857 v. 28.4.44. DRP. a. I. 74018 (PESTA) v. 28.12.42; FP. 905759 v. 11.7.44. DRP. a. I. 70900 (KRZIKALLA) v. 15.11.41. DRP. a. I. 76519 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 24.12.43. DRP. a. I. 76419 (KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 15.12.43. DRP. a. I. 77440 (KRZIKALLA, FLICKINGER) v. 25.5.44.

² DRP. 699945 (REPPE, KRÖPER, SCHMIDT) v. 16.7.38. DRP. 704237 (REPPE, KRÖPER, SCHMIDT) v. 3.9.38. DRP. a. I. 68397 (REPPE, KRÖPER, JOOST) v. 6.12.40. DRP. 743749 (KRZIKALLA, WOLDAN) v. 31.1.42. DRP. 739579 (REPPE, KRÖPER) v. 13.10.39.

³ DRP. 743661 (KRZIKALLA, ALT) v. 27.4.40; Belg. P. 450587 v. 11.5.43; FP. 894580 v. 11.5.43. — DRP. a. I. 70532 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 26.9.41; FP. 885854 v. 11.9.42. DRP. a. I. 68502 (KRZIKALLA) v. 19.12.40. — DRP. a. I. 71984 (KRZIKALLA) v. 4.4.42; FP. 894374 v. 3.4.43.

⁴ DRP. 759483 (HAUSSMANN, BÄUMLER, GRÄFINGER) v. 23.12.38; FP. 883638 v. 27.6.42. DRP. 741153 (KRZIKALLA, HOCHADEL) v. 19.10.40. DRP. a. I. 67476 (KRZIKALLA, ARMBRUSTER) v. 19.7.40; FP. 880237 v. 16.3.42. DRP. a. I. 73136 (HAUSSMANN, BÄUMLER) v. 10.9.42. DRP. a. I. 73976 (KRZIKALLA, ALT) v. 31.12.42. DRP. a. I. 71094 (HAUSSMANN, GRÄFINGER) v. 15.12.41. DRP. a. I. 66883 (HAUSSMANN, GRÄFINGER) v. 19.4.40. DRP. a. I. 70051 (KRZIKALLA, KLING) v. 11.7.41; FP. 883419 v. 20.6.42; Schw. P. 230912 v. 3.6.42. DRP. a. I. 76864 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 19.2.44.

¹ DRP. 707853 (HAUSSMANN, BÄUMLER) v. 3.12.38. — Vgl. ferner WISLICIENUS, Liebigs Ann. Chem. 223, 102 (1886). — BLAISE, Bull. Soc. Chim. France (3) 29, 335 (1903); BLANC (3) 33, 886, 904 (1905).

² DRP. 765203 (KRÖPER) v. 2.8.39. DRP. a. I. 70834 (REPPE, KRÖPER) v. 7.11.41.

³ DRP. a. I. 71345 (REPPE, BAUER) v. 13.1.42.

⁴ FITTIG und SHIELDS, Liebigs Ann. Chem. 288, 204 (1895).

⁵ STRÖM, Liebigs Ann. Chem. 267, 200 (1892). — DRP. 745312 (KRZIKALLA, DORNHEIM) v. 17.10.41. — DRP. 741687 (BÄUMLER, GRÄFINGER, HAUSSMANN) v. 25.6.39; FP. 894114 v. 20.4.43. DRP. a. I. 74095 (GOYERT, GRÄFINGER, HAUSSMANN, KALTSCHMITT) v. 18.1.43; FP. 905826 v. 13.7.44.

nen entstehen aus γ -Butyrolakton je nach den Reaktionsbedingungen entweder γ -Oxybuttersäureamide, die als Textilhilfsmittel verwendbar sind, oder α -Pyrrolidon bzw. dessen N-substituierte Derivate¹. Die Vinylierung des α -Pyrrolidons liefert N-Vinyl- α -pyrrolidon (s. S. 97, Kol. 2).

Tetrahydrofuran, das primäre Dehydratisierungsprodukt des 1,4-Butylenglykols, ist ein weiteres wertvolles Zwischenprodukt der neuen Butadiensynthese. Es dürfte allein als Lösungsmittel auf Grund seiner außerordentlichen Lösefähigkeit, die auch die Hochpolymeren, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylcarbazol, Kautschuk, Buna S usw., umfaßt, überragende Bedeutung erlangen². Darüber hinaus ist es die Muttersubstanz einer großen Anzahl jetzt technisch leicht zugänglicher Zwischenprodukte. Mit Salzsäure wird Tetrahydrofuran aufgespalten, wobei je nach den Reaktionsbedingungen 4-Chlorbutanol, δ - δ' -Dichlordibutyläther oder 1,4-Dichlorbutan entstehen. Vom 1,4-Dichlorbutan führt ein Weg über das Adipinsäuredinitril (Umsetzung mit Natriumcyanid) zum Hexamethyldiamin, dem wichtigen Baustein der Polyamidchemie³. Tetrahydrofuran reagiert ferner mit Säurechloriden zu δ -Chlorbutanolestern⁴ (Weichmacher) und mit Chlor zu 2,3-Dichlortetrahydrofuran⁵, dessen in der 2-Stellung befindliches Chloratom leicht austauschbar ist, z. B. durch Alkoholreste⁶. Von großer technischer Bedeutung ist die Oxydation des Tetrahydrofurans mit Salpetersäure zu Bernsteinsäure⁷, die in gleicher Weise auch aus Butandiol oder γ -Butyrolakton erhalten werden kann. Durch Chlorierung des Bernsteinsäureanhydrids⁸ sind Maleinsäure, Mono- und Dichlormalein-

säure¹, durch Decarboxylierung Ketopimelinsäure² und Pimelinsäure³ erhältlich.

Wichtig ist die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit Ammoniak oder Aminen zum Pyrrolidin bzw. seinen N-Substitutionsprodukten⁴, aus denen sich Kautschukalterungsschutzmittel, Schädlingsbekämpfungsmittel und Vulkanisationsbeschleuniger gewinnen lassen. Die Dehydrierung der Pyrrolidine führt in die Pyrrolreihe⁵. Damit sind durch die neue Alkinolsynthese auch die Körperklassen der Pyrrolidine und Pyrrole, die bisher praktisch nicht zugänglich waren, für die technische Verwertung erschlossen worden.

Wie neuere Arbeiten MEERWEINS⁶ gezeigt haben, gelingt es, bei Verwendung bestimmter Katalysatoren den Fünfring des Tetrahydrofurans in der Weise aufzuspalten, daß sich in Ionenkettenreaktion eine kleinere oder größere Anzahl von Tetrahydrofuranmolekülen ätherartig zu weichharzartigen bis festen, kautschukartigen, plastischen Massen aneinanderlagert. Auffallend ist hierbei, daß der sonst so stabile Fünfring eine derartige Reaktion eingeht, wie sie nur vom Dreiring des Äthylenoxyds bekannt ist.

In analoger Weise wie Formaldehyd lassen sich auch andere Aldehyde, wie Acetaldehyd, Propionaldehyd usw. unter dem katalytischen Einfluß von Kupferacetylid zu Alkinolen und Alkindiolen umsetzen, wodurch sich wiederum eine große Zahl von Folgeprodukten⁷ ergibt. Die Reaktionen mit Acetaldehyd sind aus Tab. IV⁸ ersichtlich. An Stelle von Acetylen selbst können ferner in allen Fällen beliebig einseitig substituierte Acetylene (Methyl-, Äthyl-, Vinylacetylen usw. und Diacetylen) eingesetzt werden.

Die Alkinolsyntheseerwiessich geradezu als eine Fundgrube für neue Rohstoffe, die die Entwicklung einer großen Anzahl sehr wertvoller Produkte auf allen Gebieten der Anwendungstechnik (Lösungsmittel, Weich-

¹ DRP. 694043 (SCHUSTER, SEIB) v. 21.7.38; FP. 857915 v. 17.7.39. DRP. 730182 (SCHUSTER, SEIB, v. BANK) v. 22.8.39. DRP. 730911 (SCHUSTER, SEIB, v. BANK) v. 22.8.39. DRP. a. I. 76382 (HAUSSMANN, KALTSCHMITT) v. 10.12.43.

² DRP. 737954 (REPPE, HECHT, OSCHATZ) v. 19.2.38; EP. 510902 v. 26.2.38. DRP. a. I. 69442 (HECHT) v. 23.4.41. DRP. 729289 (NIEMANN, V. KUTEPOW) v. 6.9.40; FP. 880578 v. 27.3.42; It. P. 394862 v. 17.1.42.

³ DRP. a. I. 64519 (TRIESCHMANN, MANCHEN) v. 6.5.39; FP. 865446 v. 6.5.40. — Dupont, Cass. AP. 2218018 v. 2.5.38. — DRP. a. I. 65410 (KRÖPER) v. 10.8.39; FP. 879343 v. 17.2.42. DRP. a. I. 65316 (TRIESCHMANN) v. 29.7.39; AP. 2245509 v. 26.6.40. DRP. a. I. 71887 (SCHLICHTING, HRUBESCH) v. 26.3.42. DRP. a. I. 72028 (MAIER, KRZIKALLA, MERSCHEL, SCHULTE) v. 15.4.42. DRP. a. I. 70708 (KRÖPER) v. 20.10.41. DRP. a. I. 70637 (KRÖPER) v. 9.10.41; FP. 898017 v. 13.9.43. DRP. a. I. 70533 (KRÖPER) v. 26.9.41. DRP. a. I. 70707 (KRÖPER) v. 20.10.41; FP. 879343/52495 v. 2.10.42. DRP. a. I. 65187 (TRIESCHMANN, MANCHEN) v. 19.7.39. DRP. a. I. 62337 (SCHMITT, MANCHEN) v. 26.8.38; FP. 859414 v. 23.8.39. DRP. a. I. 62498 (SCHMITT, MANCHEN) v. 22.9.38. DRP. a. I. 76381 (GASSENMEIER) v. 8.12.43. DRP. a. I. 76865 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 19.2.44. DRP. a. I. 77532 (KRZIKALLA, MERKEL) v. 3.6.44.

⁴ DRP. 736428 (MANCHEN, W. SCHMIDT) v. 20.8.38; FP. 859068 v. 16.8.39. — CLOKE und PILGRIM, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2667 (1939).

⁵ DRP. 703956 (REPPE, KRÖPER) v. 15.10.38.

⁶ DRP. a. I. 69021 (REPPE, KRÖPER) v. 1.3.41. DRP. a. I. 73053 (KRÖPER) v. 21.8.42.

⁷ DRP. a. I. 66156 (EBEL, PYZIK) v. 15.12.39; FP. 879534 v. 21.2.42. — It. P. 388682 v. 5.12.40. — Vgl. auch HAMONET, C. R. Acad. Sci. Paris **123**, 631 (1901). — DRP. a. I. 73439 (EBEL, PYZIK) v. 24.10.42; FP. 903083 v. 29.3.44.

⁸ DRP. a. I. 69449 (EBEL, PÖHLER) v. 23.4.41.

¹ DRP. 753540 (EBEL, PYZIK, ALT) v. 11.4.41.

² DRP. 753472 (EBEL, PYZIK, PÖHLER) v. 19.10.41. DRP. a. I. 65598 (UFER, MATAUCH, EBEL, KRÖPER) v. 11.9.39; FP. 882260 v. 22.5.42. DRP. a. I. 77742 (BRETSCHNEIDER) v. 5.7.44.

³ DRP. a. I. 74664 (EBEL, PYZIK) v. 25.3.43.

⁴ DRP. 748757 (BAUER) v. 25.7.40. DRP. a. I. 60741 (REPPE, SCHUSTER) v. 8.3.38; FP. 851178 v. 4.3.39. — JURJEW und PROKINA, Chem. J. Ser. A. J. allg. Chem. (russ.) **7** (69), 1668 (1937); [Chem. Zbl. 1938, II, 3239; **11** (73), 2945 (1941)]. — DRP. 706693 (SCHUSTER, WEISS, HARTMANN) v. 11.1.39.

⁵ DRP. 701825 (REPPE, SCHUSTER, WEISS) v. 29.3.38; FP. 852169 v. 27.3.39.

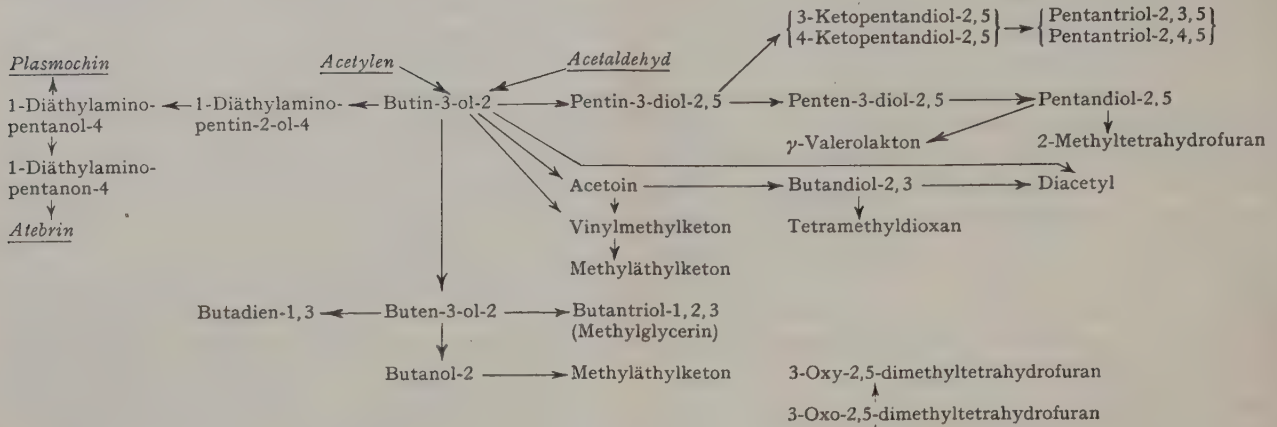
⁶ MEERWEIN, J. prakt. Chem. (2) **147**, 257 (1937). — DRP. 741478 (MEERWEIN) v. 20.6.39.

⁷ DRP. 753209 (REPPE, KRÖPER) v. 10.7.40. DRP. a. I. 73298 (KRÖPER) v. 6.10.42. DRP. a. I. 73299 (KRÖPER) v. 7.10.42. DRP. a. I. 73309 (KRÖPER, KOHLER) v. 9.10.42. DRP. a. I. 69860 (REPPE, JOOST) v. 18.6.41. DRP. 753125 (REPPE, JOOST) v. 18.7.41. DRP. a. I. 70994 (REPPE, JOOST) v. 27.11.41. DRP. a. I. 72096 und 72104 (REPPE) v. 25.4.42. — DANE, Synthesen in der Reihe der Steroide, Angew. Chem. **52**, 655 (1939). — DRP. a. I. 66689 (REPPE, KRÖPER) v. 12.3.40. DRP. 744081 (EBEL, PESTA) v. 21.7.38; FP. 862386 v. 13.7.39. DRP. a. I. 62932 (EBEL, PESTA) v. 21.11.38; Jap. P. 144469 v. 14.3.41. DRP. 740987 (REPPE, KEYSSNER) v. 20.11.37. DRP. a. I. 59465 (REPPE, SCHNABEL) v. 30.10.37.

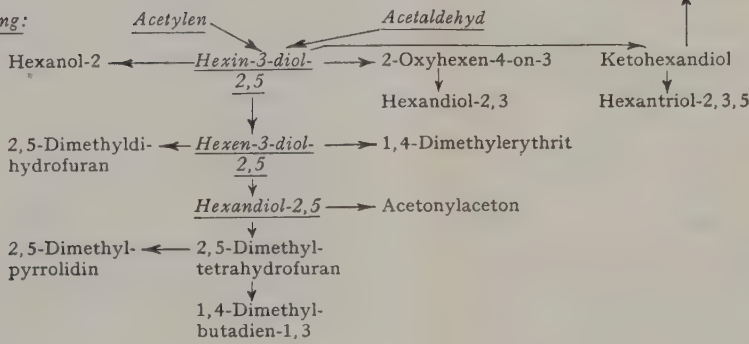
⁸ DRP. 752949 (WOLFEN) v. 28.6.40. DRP. 748757 (BAUER) v. 25.7.40; FP. 893374 v. 8.4.43. DRP. a. I. 68153 (SCHLICHTING, KLAGER) v. 31.10.40.

Tabelle IV
Alkolsynthese mit Acetaldehyd

Einseitige Umsetzung:



Zweiseitige Umsetzung:



machungsmittel, Kunststoffe, Kunstharze, Wachse, Textilhilfsmittel, Leder und Pelzhilfsmittel, Riechstoffe, Pharmazeutika usw.) möglich machten. Viele bisher lediglich als seltene Laboratoriumspräparate bekannte Produkte sind hierdurch heute großtechnisch herstellbar und interessante und wertvollste Ausgangsmaterialien, die vielen chemischen Abwandlungen unterworfen wurden.

Cyclisierung

Bereits im Jahre 1940 wurde bei Acetylendruckversuchen bei Einsatz bestimmter Nickelkatalysatoren und Lösungsmittel (Tetrahydrofuran) die überraschende Beobachtung gemacht, daß sich Cyclooctatetraen aus 4 Molekülen Acetylen aufbauen läßt¹. Es ist auf diese Weise möglich geworden, das Cyclooctatetraen WILLSTÄTTERS², das bisher infolge seiner außerordentlich schwierigen Zugänglichkeit aus Pseudopelletierin, einem Alkaloid der Granatapfelbaumrinde, nur eine ausgesprochene Laboratoriumskuriosität geblieben war, in beliebigen Mengen unmittelbar aus Acetylen herzustellen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß Cyclooctatetraen, dessen Umwandlungsprodukt auch wirt-

schaftliches Interesse bietet, eines Tages in großen Mengen technisch hergestellt wird. Bietet doch die neue Synthese erstmalig einen Weg, von der technischen Seite her in das Gebiet des Achtrings und, wie weiter unten ersichtlich, auch in das des Sieben- und Vierrings vorzudringen.

Die Herstellung des Cyclooctatetraens geschieht im Rührautoklaven. Man läßt zum Beispiel Acetylen bei 60–70°C und 15–20 atü (davon 6 atü N₂) auf eine Suspension von Nickelcyanid in Tetrahydrofuran so lange einwirken, bis keine Acetylenaufnahme mehr erfolgt. Über die Wirkungsweise des Katalysators, des aus Nickelcyanid und Acetylen unter erhöhtem Druck zunächst vermutlich entstehenden Nickelacetylids oder einer losen Nickelacetylid/Acetylen-Verbindung kann man sich anhand der ersten Formel auf S. 105 orientieren.

Auch Nickelhalogenide, wie Nickelchlorid, sind nach Zusatz von Äthylenoxyd ebenfalls für die Reaktion brauchbar. Hierbei entsteht wohl unter der Einwirkung von Acetylen über das unbeständige Nickelchloralkoholat Nickelacetylid, das, wie oben ausgeführt, die Cyclisierung des Acetylen zum Cyclooctatetraen bewirkt (s. zweite Formel auf S. 105).

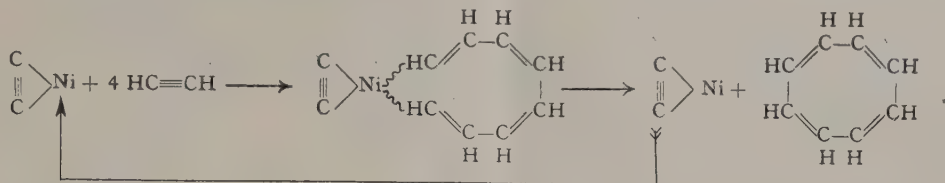
Von größtem Interesse sind die Reaktionen des Cyclooctatetraens, von denen nur einige hier angeführt werden können. Cyclooctatetraen reagiert je nach dem einwirkenden Agens nach 3 verschiedenen Formen: als

¹ DRP. a.I. 68579 (REPPE, TÖPEL) v. 30.12.40.

² WILLSTÄTTER und WASER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 44, 3442; (1911). – WILLSTÄTTER und HEIDELBERGER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 46, 517 (1913).

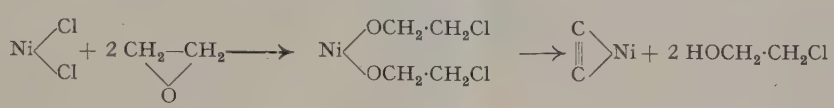
Achtring¹ (Typ I), als mit einem Vierring kondensierter Sechsring² (Typ II) oder als Sechsring mit zwei angegliederten Dreiringen³ (Typ III). Unter bestimmten Reaktionsbedingungen erfolgt auch Spaltung des Vier-

ringes⁴ (Typ II), wobei Derivate des Äthylbenzols entstehenden Reaktionsprodukte ersichtlich sind. Cyclooctatetraen zeigt hiernach typisch olefinischen Charakter, wie bereits WILLSTÄTTER festgestellt hat. Wie Tab. V zeigt, bleibt der Achtring des Cyclooctatetraens bei katalytischer Hydrierung, Addition von



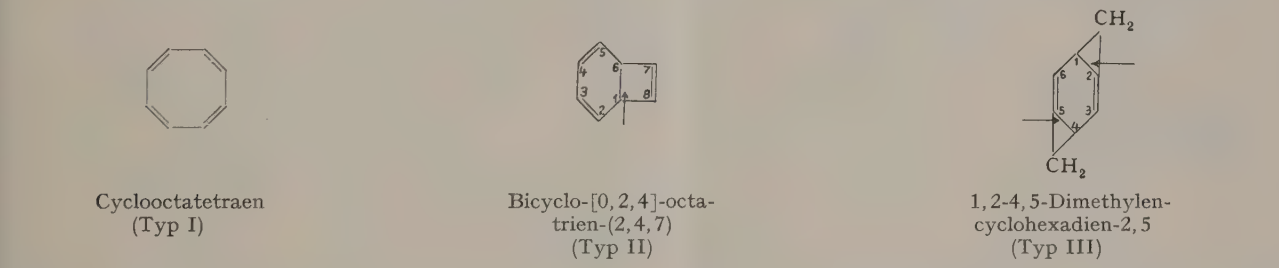
stehen. Nach Reaktionstyp III bilden sich stets Derivate des p-Xylols (s. dritte Formel auf dieser Seite). Die wichtigsten Reaktionen des Cyclooctatetraens, dessen Konstitution als 1,3,5,7-Cyclooctatetraen lange angezweifelt, von uns aber mit aller Sicherheit nachge-

Lithium, Umsetzungen mit CO + H₂, CO + H₂O und mit Persäuren erhalten. Die Tab. VI zeigt das Verhalten des Cyclooctatetraens gegenüber Halogenen, halogenierenden Agenzien, Alkoholen, Säuren und Wasser bei Anwesenheit von



wiesen wurde (Dipolmoment, Raman-Spektrum, Ultrarotspektrum, magnetisches Verhalten usw.), sind in den Tabellen V und VI, S. 106, 107, wiedergegeben, aus denen auch die Konstitutionsbeweise für die primär

Quecksilbersalzen und gegenüber dienophilen Komponenten (Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureestern und Chinonen). In allen diesen Fällen reagiert das Cyclooctatetraen als Bicyclo-[0,2,4]-octa-



¹ DRP. a.I. 69547 (REPPE, TÖPEL) v. 6.5.41. – WILLSTÄTTER und WÄSER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 43, 1181 (1910) (Cyclooctan aus Cycloocten). – DRP. a.I. 73871 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 16.12.42. DRP. a.I. 75480 (REPPE, SCHLICHTING, KLÄGER) v. 10.7.43. DRP. a.I. 73915 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 19.12.42. – RUZICKA und BOEKENOOGEN, Helv. chim. acta 14, 1327 (1931). – DRP. a.I. 70709 (REPPE, TÖPEL, KLÄGER) v. 21.10.41. DRP. a.I. 72515 (REPPE, SCHLENK) v. 22.6.42.

² DRP. a.I. 73918 (REPPE, SCHLICHTING) v. 22.12.42. DRP. a.I. 74070 (REPPE, SCHLICHTING) v. 13.1.43. DRP. a.I. 71228 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 27.12.41. DRP. a.I. 74029 (REPPE, SCHLICHTING) v. 6.1.43. – REPPE und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. 560, 1 (1948). – DIELS und ALDER, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2345 (1929). – ALDER und RICKERT, Liebigs Ann. Chem. 524, 185 (1936). – DRP. a.I. 77901 (REPPE, SCHLICHTING, KLÄGER) v. 27.7.44. – WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 345, 149 (1906). – Vgl. ferner ZELINSKY, Ber. Dtsch. chem. Ges. 35, 2691 (1902). – DRP. a.I. 71228 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 27.12.41. DRP. a.I. 74097 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 18.1.43. – Vgl. WILLSTÄTTER, l.c. – O. SCHMIDT, Ber. Dtsch. chem. Ges. 67, 2078 (1934).

³ DRP. a.I. 74406 (REPPE, SCHELLER) v. 23.2.43. – RUZICKA und SEIDEL, Helv. chim. acta 19, 432 (1936).

⁴ Der Konstitutionsbeweis erfolgte durch Isolierung und Identifizierung des Oxims und Semicarbazons, ferner durch Stilbensynthese und Oxydation zur Phenyllessigsäure. Vgl. DRP. a.I. 70709 (REPPE, TÖPEL, KLÄGER) v. 21.10.41.

trien-(2,4,7) zum Teil unter Aufspaltung des zunächst entstandenen Vierrings (Reaktionstyp II).

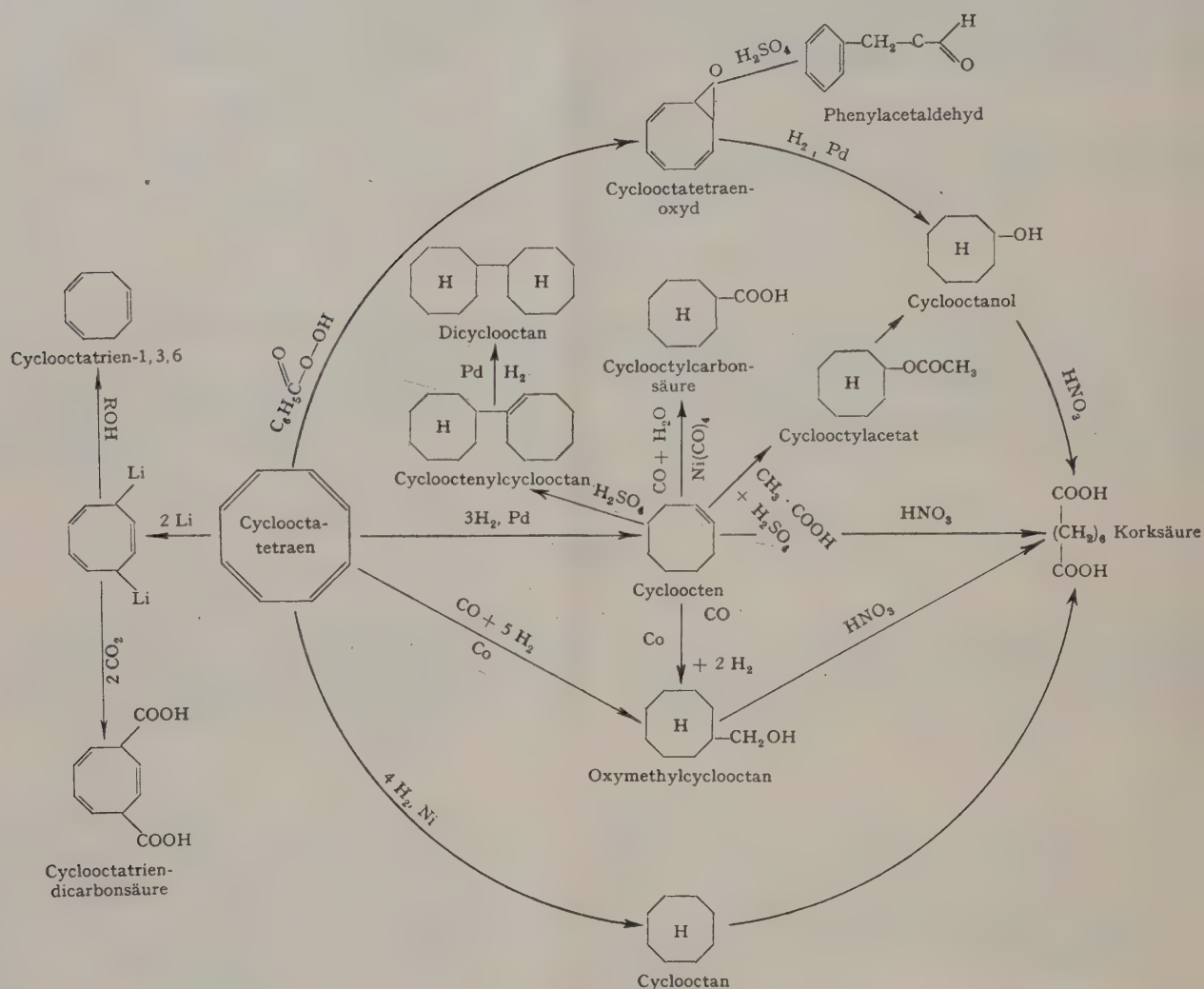
Bei Einwirkung von Oxydationsmitteln (KMnO₄, NaOCl, Luft, Sauerstoff und Oxydationskatalysatoren usw.) erfolgt Reaktion nach Typ III, wobei Terephthalaldehyd, Terephthalsäure, oder schließlich Benzaldehyd oder Benzoesäure entstehen (siehe ebenfalls Tab. VI).

Die Konfigurationsbestimmungen der nach Tab. VI erhältlichen Additionsprodukte sind noch nicht abgeschlossen. Bemerkt sei lediglich, daß aus Cyclooctatetraen beim Kochen unter Rückfluß mit oder ohne Luftzutritt mehrere strukturisomere Kohlenwasserstoffe C₁₆H₁₆¹ infolge mehrfacher Diensynthese ent-

¹ DRP. a.I. 70996 (REPPE, TÖPEL) v. 29.11.41. DRP. a.I. 73901 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 19.12.42. DRP. a.I. 74028 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 4.1.43. DRP. a.I. 74006 (REPPE, KLÄGER, SCHLICHTING) v. 28.12.42. – ALDER und STEIN, Liebigs Ann. Chem. 485, 223 (1931); 496, 197, 204 (1932).

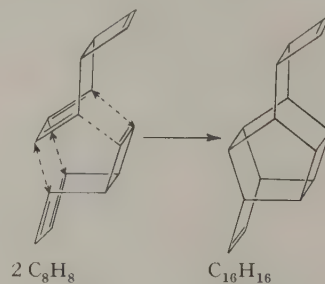
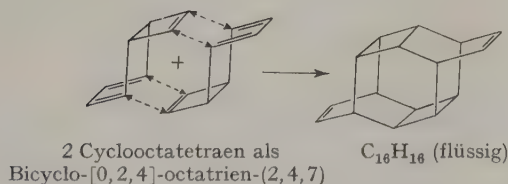
Tabelle V

Reaktionen des Cyclooctatetraens unter Erhaltung des Achtrings



stehen, von deren Konfiguration man sich folgendes Bild machen kann:

Unter Einsatz neuartiger Katalysatoren ist es ferner gelungen, unter sehr milden Bedingungen 3 Moleküle



Als Nebenprodukte treten bei der Cyclooctatetraensynthese aus Acetylen höhere ungesättigte, gelb gefärbte Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₀ und C₁₂H₁₂, deren Konstitution noch nicht feststeht, neben dem tiefblau gefärbten Azulen auf¹.

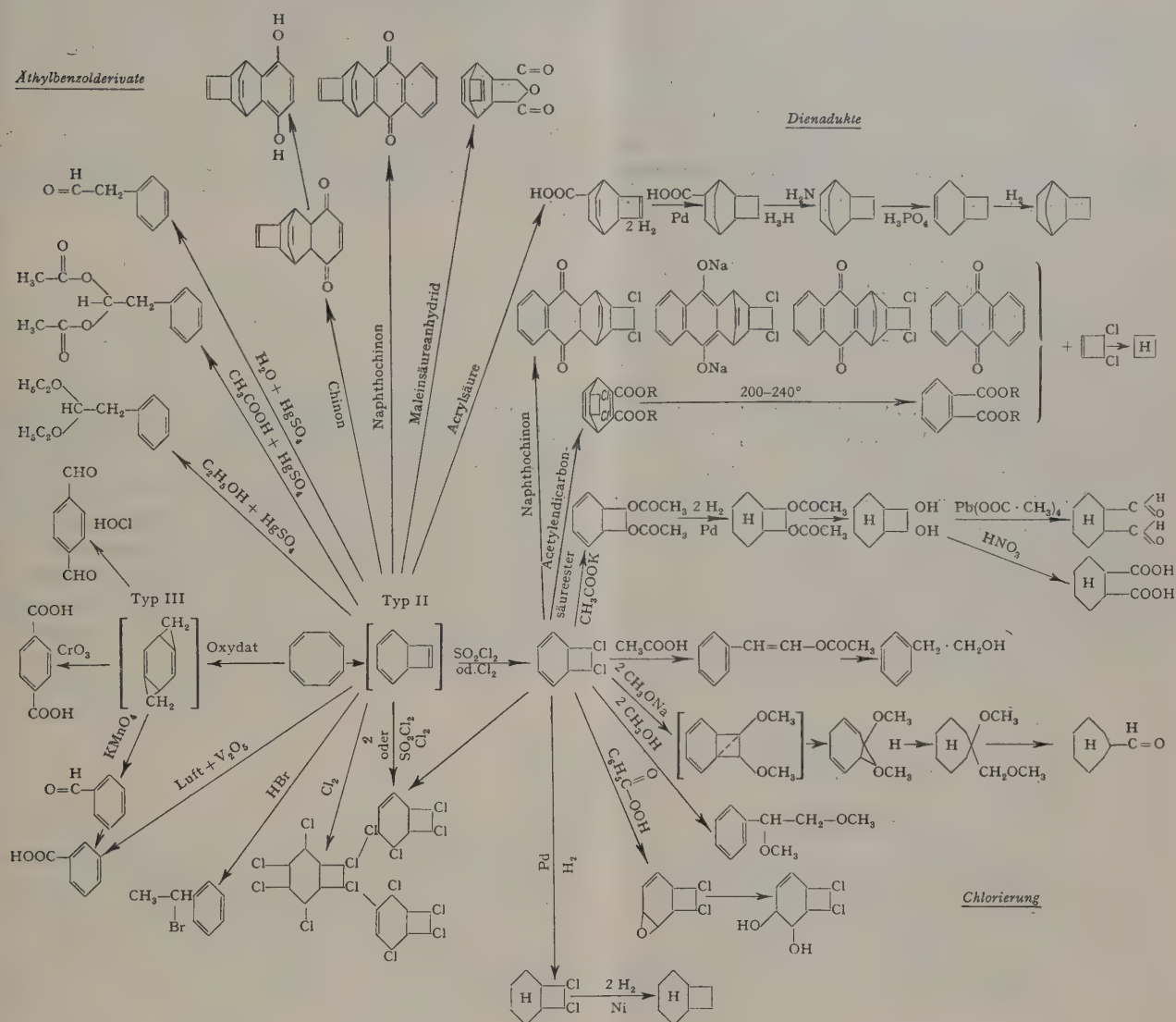
Acetylen zu Benzol zu polymerisieren¹. Hierbei werden Triphenylphosphin/Nickelcarbonyl-Verbindungen verwandt, die durch einfache Mischung der Komponenten

¹ PFAU und PLATTNER, Helv. chim. acta 19, 865 (1936).

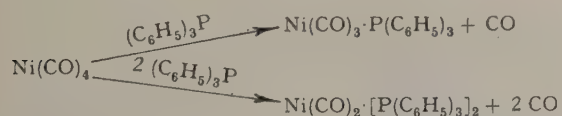
¹ DRP. eingereicht (REPPE, SCHWECKENDIEK, MAGIN, KLÄGER) 6.12.45.

Tabelle VI

Reaktionen des Cyclooctatetraens nach Typ II und III



in An- oder Abwesenheit von wasserfreien Lösungsmitteln (z.B. Methanol) leicht herstellbar sind¹:



Bei Anwendung von Druck (etwa 15 atü) und unter Verwendung von Lösungsmitteln (am besten Benzol selbst) wird Acetylen bereits bei etwa 60°C in Benzol mit einer Ausbeute von 88% d. Th. übergeführt, während gleichzeitig etwa 12% als Styrol, davon etwa die Hälfte als polymeres Produkt, anfallen. Der eigentlichen Reaktion geht auch hier eine «Katalysatorentwicklung» bei etwa 100°C voraus, die zu nicht näher untersuchten Nickelacetyliden führt. Diese müssen jedoch eine andere Konstitution besitzen als die bei der «Cyclisie-

rung» von Acetylen zu Cyclooctatetraen beschriebenen Katalysatoren.

Größeres Interesse bietet die «Cyclisierung» der Acetylderivate, z. B. des Propargylalkohols, die in praktisch quantitativer Ausbeute zu einem Gemisch von 1,3,4- und 1,3,5-Trimethylolbenzol führt, das zu Trimesinsäure und Trimellithsäure oxydiert werden kann. Die Cyclisierung von Acetylenen und Vinylverbindungen, z. B. Acrylestern, führt zu hydroaromatischen Verbindungen.

Durch die Auffindung dieser neuartigen Katalysatoren, die sowohl anorganischer als auch organischer Natur sind, ist die Cyclisierung von Acetylenen zu Derivaten des Benzols, die bisher als Beispiel des Übergangs aus der aliphatischen in die aromatische Reihe der organischen Chemie lediglich akademisches Interesse beanspruchen konnte, in das Blickfeld technischer Verwertungsmöglichkeiten gerückt.

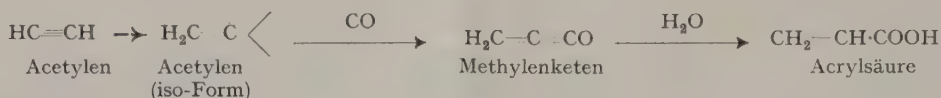
¹ DRP. a. I. 78573 (SCHWECKENDIEK) v. 24. 11. 44.

Carbonylierung

Bei Versuchen durch Kombination des billigen, zum Beispiel beim Carbidprozeß in großen Mengen anfallenden Kohlenoxyds mit dem verhältnismäßig teuren Acetylen auf einfachen Wegen zu wertvollen Produkten zu gelangen, wurden auch die Metallcarbonyle und -carbonylwasserstoffe als CO-Überträger eingesetzt. Überraschenderweise entstand hierbei bei Anwesenheit

reagiert, wodurch mit CO die Bildung von Keten — hier von Methylenketen — und weiterhin dessen Überführung mit Wasser, Alkoholen usw. in Methylenessigsäure (Acrylsäure) oder deren funktionelle Derivate verständlich wäre (siehe nächste Formel).

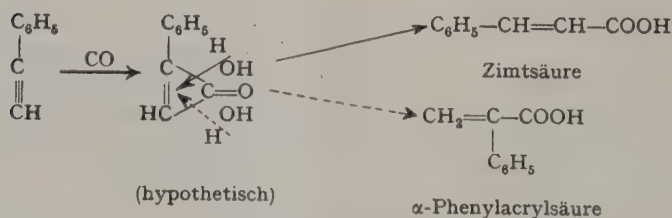
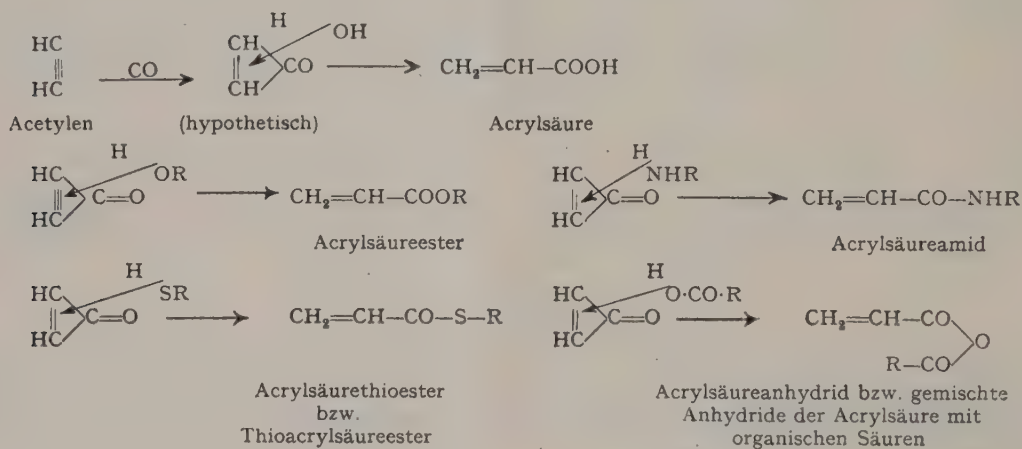
Da sich jedoch aus Phenylacetylen mit CO und H₂O α -Phenylacrylsäure statt der nach der «Ketentheorie» zu erwartenden Zimtsäure bildet, da ferner doppelseitig substituierte Acetylene *zwei verschiedene* Reaktions-



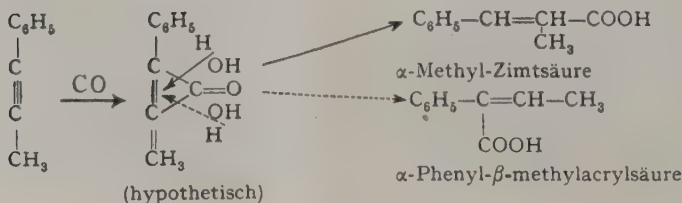
von Wasser Acrylsäure, während mit anderen Stoffen mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen, wie Alkoholen, Ammoniak oder Aminen, Mercaptanen, Carbonensäuren usw. die entsprechenden funktionellen Derivate der Acrylsäure, wie Ester, Amide, Thioester, Carbonsäureanhydride usw., erhalten wurden.

Der Verlauf dieser merkwürdigen Reaktion schien zunächst leicht erklärbar durch die Annahme, daß das Acetylen im vorliegenden Fall nach seiner «Isoform»

produkte liefern (zum Beispiel entsteht aus Phenylmethacetylen α -Methylzimtsäure neben α -Phenyl- β -methacrylsäure), wurde als Arbeitshypothese die intermediäre Bildung eines Cyclopropenonrings angenommen. Der Cyclopropenonring kann dann nach zwei Richtungen aufgespalten werden, wobei bei dem symmetrischen Acetylen selbst natürlich nur *ein* Reaktionsprodukt, nämlich Acrylsäure oder ihre Derivate, auftreten kann:



α -Phenylacrylsäure



α -Phenyl- β -methylacrylsäure

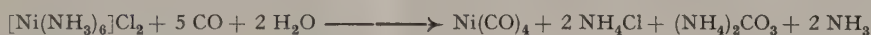
Die Herstellung der Acrylsäuren und ihrer Derivate kann durch Umsatz stöchiometrischer Mengen von Nickelcarbonyl als CO-Lieferant und Acetylen bei Anwesenheit anorganischer oder organischer Säuren entsprechend der Gleichung¹:



oder in katalytischer Arbeitsweise² nach:



erfolgen. Im ersteren Falle wird Acetylen ohne Anwendung von Druck mit Nickelcarbonyl und einer alkoholischen Lösung von etwa 30%iger HCl bei 45–50° C, zweckmäßig in Reaktionstürmen, kontinuierlich umgesetzt, während im zweiten Fall ebenfalls bei kontinuierlicher Arbeitsweise, ein Druck von etwa 30 atü ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{CO} = 1:1$) und eine Temperatur von etwa 170° C erforderlich sind. Als Katalysator werden NiBr_2 bzw. lösliche Komplexe von NiBr_2 mit Triphenylphosphin eingesetzt. Die Rückgewinnung von Nickelcarbonyl aus den Nickelsalzlösungen des stöchiometrischen Verfahrens gelingt leicht durch Umsetzung der verdünnten wäßrigen Lösungen der entsprechenden Hexamminsalze mit CO bei etwa 100° C und etwa 100 atü in kontinuierlicher Arbeitsweise³ nach:

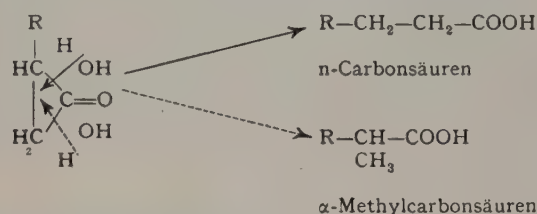


Bei Ausdehnung der bei den Acetylenen aufgefundenen Arbeitsweise auf olefinische Verbindungen entstehen in analoger Weise Carbonsäuren oder deren Derivate⁴, wobei der Cyclopropanring als hypothetische Zwischenstufe angenommen werden kann. Besonders geeignet erwies sich bei allen diesen Reaktionen das

Nickelcarbonyl als Katalysator, zum Beispiel entsteht aus Äthylen, CO und H_2O bei 270° C und 200 atü in glatter Reaktion Propionsäure, die bei weiterer Einwirkung von Äthylen und CO in hervorragender Ausbeute Propionsäureanhydrid¹ ergibt, so daß in einem Arbeits-

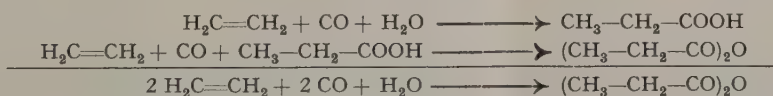
gang aus Äthylen, CO und H_2O Propionsäureanhydrid herstellbar ist (s. letzte Formel auf dieser Seite).

Besonderes Interesse hat diese Reaktion für die Herstellung von höheren Fettsäuren, für Seifen und synthetische Fette aus CO, H_2O und höheren Olefinen, die durch Paraffinkrackung oder als sogenannte Primärolefine unmittelbar aus Wassergas gewonnen werden können. Es entstehen hierbei vorwiegend α -methylsubstituierte neben geradkettigen Fettsäuren, nach:



Die Reaktion läßt sich auch vorteilhaft auf Olefincarbonsäuren, Olefinalkohole, Diolefine und cyclische Olefine² übertragen. So entsteht

aus Ölsäure α -Octylnonandicarbonsäure-1,9 neben α -Nonylsebacinsäure,
aus Undecylensäure Decandicarbonsäure-1,10 neben α -Methylnonandicarbonsäure-1,9,
aus Allylcarbinol α -Methylbutyrolakton neben δ -Valerolakton,



¹ DRP. a.I. 65361 (REPPE) v. 1.8.39. DRP. a.I. 66282 (REPPE, SCHUSTER, KELLER) v. 12.1.40. DRP. a.I. 69580 (REPPE, KELLER) v. 12.5.41. DRP. a.I. 65757 (REPPE) v. 7.10.39. DRP. a.I. 66167 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 18.12.39. DRP. a.I. 66487 (REPPE, HECHT, MERKEL) v. 3.2.40. DRP. a.I. 66373 (REPPE, SCHUSTER, SIMON) v. 26.1.40. DRP. a.I. 65758 (REPPE) v. 7.10.39; FP. 930368 v. 9.7.44. DRP. a.I. 68580 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 30.12.40.

² DRP. a.I. 65758 (REPPE) v. 17.10.39. DRP. a.I. 70901 (REPPE, HECHT, MERKEL) v. 18.11.41. DRP. a.I. 74303 (REPPE, HECHT, REINDL) v. 11.2.43. DRP. a.I. 78574 (REPPE) v. 24.11.44. DRP. a.I. 67664 (REPPE, HECHT, GASSENMEIER) v. 14.8.40.

³ DRP. a.I. 66040 (REPPE) v. 22.11.39. DRP. 753618 (SCHLENK) v. 6.1.40.

⁴ DRP. 765969 (REPPE, KRÖPER) v. 28.2.40. DRP. a.I. 71886 (REPPE, KRÖPER) v. 26.3.42. DRP. a.I. 66689 (REPPE, KRÖPER) v. 12.3.40. DRP. a.I. 68919 (REPPE, KRÖPER) v. 19.2.41. DRP. a.I. 70498 (REPPE, KRÖPER) v. 20.9.41. DRP. a.I. 71941 (REPPE, KRÖPER, v. KUTEPOW) v. 31.3.42. DRP. a.I. 77752 (KRÖPER, v. KUTEPOW/PISTÖR) v. 6.7.44. DRP. a.I. 72741 (REPPE, KRÖPER) v. 15.7.42. DRP. a.I. 69044 (KRÖPER, SCHLENK) v. 5.3.41. DRP. a.I. 72924 (REPPE, KRÖPER) v. 8.8.42.

aus Butadien ein von Alkylcyclohexanen sich ableitendes Dicarbonsäuregemisch usw.

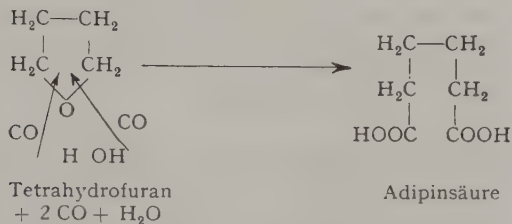
Auch bei der Umsetzung von Alkoholen und Glykolen mit CO sowie Äthern mit CO und H_2O zu Carbonsäuren³ erwiesen sich die Metallecarbonyle in Kombination mit Metallhalogeniden als sehr brauchbare Katalysatoren. Auch hier sind nur verhältnismäßig niedere Drucke von 200–300 atü CO und Temperaturen von 250–270° C erforderlich. Von besonderem Interesse ist

¹ DRP. a.I. 74732 (REPPE, KRÖPER) v. 31.3.43. DRP. a.I. 74733 (REPPE, KRÖPER) v. 31.3.43. DRP. a.I. 74963 (REPPE, KRÖPER) v. 7.5.43.

² DRP. a.I. 75204 (REPPE, KRÖPER) v. 3.6.43.

³ DRP. 763693 (REPPE, KRÖPER, PISTÖR) v. 16.3.41. DRP. a.I. 70690 (REPPE, v. KUTEPOW, KRÖPER) v. 18.10.41. DRP. a.I. 72409 (REPPE, v. KUTEPOW, KRÖPER) v. 3.6.42. DRP. a.I. 72529 (REPPE, KRÖPER, v. KUTEPOW) v. 19.6.42.

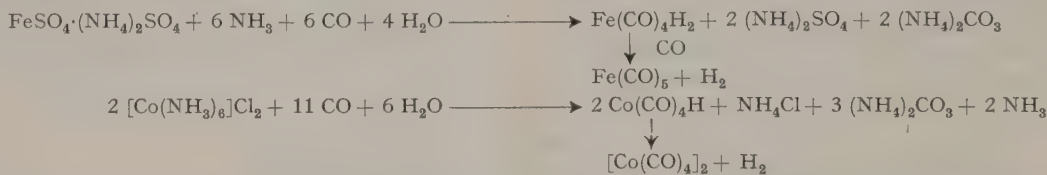
die Umsetzung des Tetrahydrofurans mit CO und H₂O zur Adipinsäure¹, die über eine Reihe verwickelter Zwischenstufen verläuft:



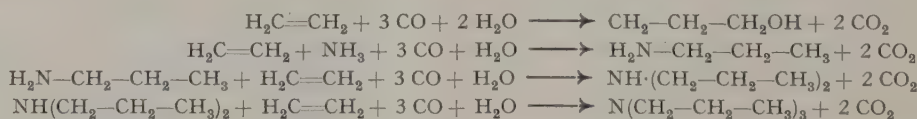
Die Einführung der von HIEBER² entdeckten Metallcarbonylwasserstoffe in die Methoden der organischen Chemie führte zu neuen Synthesen primärer Alkohole aus Olefinen, CO und H₂O³, ferner von Alkylaminen aus Olefinen, CO, Ammoniak bzw. Aminen und H₂O⁴ und schließlich zu einer Synthese des Hydrochinons und seiner Substitutionsprodukte aus Acetylen, CO und H₂O⁵. Wichtig war hierbei die Erkenntnis, daß Eisencarbonylwasserstoff, der sich beispielsweise aus Eisenpentacarbonyl in alkalischen Medium bildet, mit CO unter Druck wieder in Eisenpentacarbonyl und Wasserstoff zurückverwandelt werden kann:



Entscheidend für die Durchführung der Arbeiten war die Auffindung neuer Methoden für die Herstellung der Carbonyle und Carbonylwasserstoffe aus den wäßrigen Lösungen der entsprechenden Metallsalze analog der bereits oben beschriebenen Gewinnung des Nickelcarbonyls aus NiCl₂-Lösungen⁶:

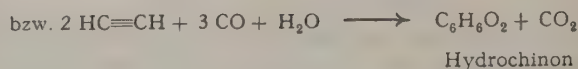
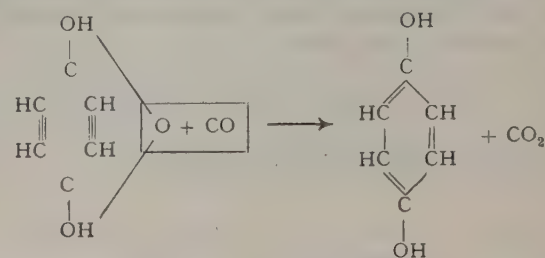


Die unter dem katalytischen Einfluß von Eisencarbonylwasserstoff stattfindenden Reaktionen verlaufen im einfachsten Fall des Äthylens nach folgenden Formeln:



Das eingehende Studium der physikalischen und chemischen Eigenschaften der auf diese Weise leicht und in größeren Mengen gewinnbaren Metallcarbonylwasser-

stoffe zeigte u. a. bei der potentiometrischen Titration, daß es sich bei Cobaltcarbonylwasserstoffen um eine sehr starke Säure ähnlich der Salzsäure handelt,



während Eisencarbonylwasserstoff eine schwache einbasische Säure von der Stärke etwa der Essigsäure ist.

Die Synthese des Hydrochinons aus Acetylen, stöchiometrischen Mengen von Eisencarbonyl als CO-Lieferant und H₂O verläuft bei 80°C und etwa 20 atü nach dem bisherigen Stand der Arbeiten über eine Reihe von wohldefinierten Eisenkomplexverbindungen, deren Konstitution noch nicht ermittelt wurde. Ihre Verwirklichung,

unter Einsatz von Metallcarbonylen bzw. Metallcarbonylwasserstoffen als Katalysatoren nach der katalytischen Arbeitsweise entsprechend der oben rechts stehenden Gleichung steht noch aus.

Die in der vorliegenden Abhandlung in kurzen Umrissen geschilderten Arbeiten lassen unsere Arbeitsrich-

tung in ihrer Zielsetzung deutlich erkennen: sie bezweckt einmal durch Einbau des Acetylen in organische Verbindungen neue ungesättigte, energiereiche,

polymerisationsfreudige und für weitere Synthesen geeignete Stoffe zu schaffen, die neue Wege zu allen Anwendungsgebieten der Technik eröffnen. Andererseits besteht das Ziel dieser Arbeiten im Aufbau technisch wertvoller Produkte aus kleinsten Bausteinen, wie Acetylen, Äthylen, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Ammoniak, Aminen, Wasser usw. Es dürfte kein Zweifel darüber bestehen, daß durch weiteren Ausbau dieser Arbeitsrichtung noch eine wesentliche Bereicherung, vor allem der aliphatisch-organischen Chemie, zu erwarten ist.

¹ DRP. a. I. 68810 (REPPE, PISTOR) v. 5.2.41. DRP. a. I. 72605 (PISTOR) v. 26.6.42.

² Vgl. HIEBER, SCHULTEN und MARIN, Z. anorgan. allg. Chemie 240, 264 (1939).

³ DRP. a. I. 74633 (REPPE) v. 22.3.43.

⁴ DRP. a. I. 74946 (REPPE) v. 4.5.43.

⁵ DRP. a. I. 77490 (REPPE, MAGIN) v. 25.5.44.

⁶ DRP. 753618 (REPPE, SCHLENK) v. 6.1.40.

Brèves communications - Kurze Mitteilungen Brevi comunicazioni - Brief Reports

Les auteurs sont seuls responsables des opinions exprimées dans ces communications. - Für die kurzen Mitteilungen ist ausschließlich der Autor verantwortlich. - Per le brevi comunicazioni è responsabile solo l'autore. - The editors do not hold themselves responsible for the opinions expressed by their correspondents.

L'impiego della « Geofisica Applicata » in miniera

1.° È noto come i metodi geoelettrici ad induzione (quali ad es. i svedesi), possano svolgere un ruolo importante nelle ricerche, alla superficie del suolo, di minerali metallici sepolti.

È venuto perciò spontaneo pensare al loro impiego in un settore di ricerca non meno importante, in miniera, dove le giaciture minerali in galleria, spesso si perdono, nonostante gli indirizzi empirici e giacimentologici di coltivazione.

Senonché sorgono nuovi complessi, problemi, di « Geofisica di produzione », pur limitandoci al campo dei procedimenti preferenziali d'impiego, quali gli « induttivi a bassa frequenza ».

Due serie di problemi s'affacciano: una prima a carattere strumentale, una seconda concernente le interpretazioni delle misure.

In questa sede illustreremo brevemente qualche problema fondamentale, le cui soluzioni ci hanno permesso di porre le basi di questo ramo di geofisica.

2.° È evidente che, se pure alcuni problemi qui, non si differenziano sostanzialmente da quelli della « Geofisica di superficie », ne insorgono altri assolutamente diversi, come gli strumentali di cui diamo subito cenno. Mentre nelle misure alla superficie del suolo non esiste, in generale, una « costrizione » di distanza relativa tra emittore (inducente) e ricettore (il che importa una possibilità regolatrice dei rapporti tra i campi induttivi primario e secondario, che si sovrappongono nell'aria), questa manovra non è più perseguibile in miniera.

Nelle gallerie si è « costretti » infatti a regolare la distanza emittore - detector in limiti abbastanza stretti, con conseguente forte prevalenza dei campi elettromagnetici (c. e. m.) primari sui secondari (che si totalizzano nelle misure) determinati quest'ultimi, da eventuali mineralizzazioni metalliche nei pilastri, o negli ambiti dei fronti d'attacco.

Insorge fondamentale perciò il problema delle modalità di misura (con apparecchiature idonee), in modo tale che si estinguano o s'attenuino sufficientemente i c.e.m. primari. Nei *Fondamenti di una nuova prospezione geoelettrica* prima, nella *Misura diretta dei c.e.m. secondari dei suoli* poi (Rendiconti Facoltà di Scienze della Università di Cagliari), abbiamo dato le soluzioni (convalidate da prove modellometriche), con sistemi induttivi di eccitazione e di ricezione tribobinici, a modalità d'impiego « simmetrica » e « asimmetrica ».

La « simmetrica », a 2 quadri induttivi energizzanti, a polarità magnetica omonome o eteronome, affacciate alle pareti delle gallerie, con ricettore collocato in simmetria; l'« asimmetrica » con una sola bobina inducente, una ausiliaria schermante, e il quadro ricevente nello spazio di « ipercompensazione » del campo magnetico inducente. Non è possibile indugiare nella descrizione dei molteplici vantaggi che apportano questi sistemi di misura tribobinici, solo è da segnalare che il problema fondamentale strumentale è risolto.

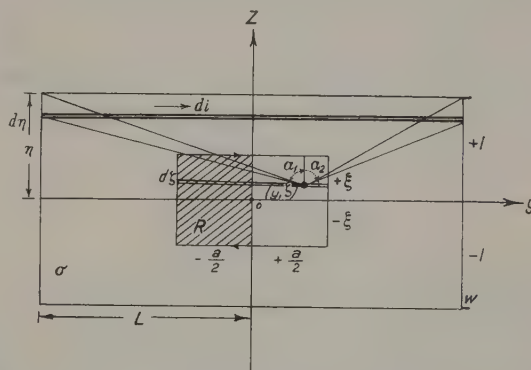
3.° Per ciò che concerne le interpretazioni dei risultati di misura, i problemi si differenziano sempre nettamente da quelli della « Geofisica di superficie ».

È ben noto, ad esempio, quale importanza geofisica abbia avuto una teoria di LEVI-CIVITA sull'induzione di un cavo rettilineo, infinitamente esteso, collocato alla superficie orizzontale di un suolo omogeneo, incassante una lastra sottile, conduttiva, orizzontale, *infinitamente estesa*, ad una data profondità. La teoria venne poi sviluppata considerando diversi tipi di emittori, da ABRAHAM, STEFANESCU, GRAF, KOENIGSBERGER, BELLUCCI, ecc., ma non si sentì mai la necessità di considerare una *lastra finita*, necessità che invece si presenta nella « Geofisica di miniera ».

Le cause di perturbazioni elettromagnetiche in galleria sono attribuibili, prevalentemente, a corpi conduttivi di estensione limitata, e, per semplicità di algoritmo, riducibili a lastre piane, finite, verticali, parallele o no alle pareti delle gallerie. Di qui la conseguenza di dover risolvere nuovi problemi, di cui esemplifichiamo quello della lastra finita sottile (spessore $W \ll 2l$), verticale, di conduttività « σ », orientata e caratterizzata come nella figura qui sotto, investita da un c. m. a.

$$\vec{B}_i = R_e b e^{j\omega t}$$

di pulsazione ω , perpendicolare alla lastra. Dato che $W \ll 2l$, consideriamo del campo magnetico energizzante unicamente questa componente, perché solo essa può indurre correnti di Foucault di densità apprezzabile, nella direzione dell'asse y . Occorre poter deter-



minare queste correnti, per risalire alla valutazione dei campi magnetici che noi siamo in grado di misurare a distanza, avulsi dagli addendi di campi magnetici primario.

Tenuto conto della prima legge di LAPLACE, del teorema della circuitazione del campo elettrico (determinato secondo la legge dell'induzione di NEUMANN), perveniamo alla seguente equazione integrale di 2ª specie (posto la permeabilità magnetica unitaria):

$$j\omega c w \int_{-l}^{+l} H(\xi, \eta) f(\eta) d\eta = -2a f(\xi) + 2a \xi b$$

il cui « nucleo » è:

$$H(\xi, \eta) = \int_{-a/2}^{+a/2} dy \int_{-\xi}^{+\xi} \frac{J d\zeta}{\eta \zeta}$$

per:

$$J = (L + y) / [(L + y)^2 + (\eta - \zeta)^2]^{1/2} + (L - y) / [(L - y)^2 + (\eta - \zeta)^2]^{1/2}$$

con: $F(\eta) = f(\eta) e^{j\omega t}$, componente, secondo y , della intensità di corrente di Foucault. L'espressione del «nucleo» è riconducibile a trascendenti elementari, la cui esplicitazione non offre alcuna difficoltà. L'equazione integrale suscritta è risolubile col metodo delle successive sostituzioni di LIOUVILLE-NEUMANN, e dato che il coefficiente dell'integrale ($d\eta$) in essa è sufficientemente piccolo, la soluzione $f(\xi)$ può limitarsi al 1° termine dello sviluppo in serie di NEUMANN. La successiva determinazione del flusso magnetico dovuto a queste correnti (inducenti e indotte insieme), in ogni punto dello spazio, ad una data distanza, si ottiene applicando la legge di BIOT-SAVART. Rimane da notare che la lastra: ($W \ll 2l$, $2l, 2L \gg 2l$), deve avere la dimensione L prevalente sulle altre, e la teoria è valevole in ambiti di misura (riconoscibili sperimentalmente), in cui non si risentono le influenze al contorno. E con ciò riteniamo di aver dato un'idea di questo «nuovo capitolo» di «Geofisica Applicata», già avviato a soluzioni soddisfacenti, tali da permettere possibilità applicative e concreti contributi nella ricerca in miniera.

A. BELLUIGI

Istituto di Geofisica, Università Cagliari, il 11 dicembre 1948.

Summary

The principles are set forth for the use of inductive methods (at low frequency) for the prospecting of conductive ores in the galleries of the mines.

As these conductive ores in the gallery pillars are bodies limited in space (veins, plates, etc.) attention is given to the problem of the inductor in connection, for instance, with a plane conductive plate of limited dimensions.

This problem is essentially reducible to the solution of an integral equation of the second type, integrable by approximation.

Notices on Proposed Magnetic Lenses of Toroidal Type

Not long ago, a magnetic lens of toroidal type has been proposed by W. T. HARRIS¹ to focus a parallel beam of charged particles of like energies in cosmic rays. When, with a one year's delay, this number of the Phys. Rev. arrived and we heard of his proposal, we were also working on the problem of magnetic lenses of such a type based on the idea of A. SZALAY, and the construction of a toroidal lens was in progress, but our purpose and results are fundamentally different from his. I.e. we want to focus a beam of electrons of like energies originating from a point-like source.

For a homogeneous toroidal magnetic field I have deduced—on simple geometrical grounds—the equation of the profile towards the source and towards the collecting mechanism resp. If we place the origin and the X-axis of our co-ordinate system in the symmetry plane coinciding with the axis of the lens, this equation is the following:

$$X = y \frac{A - y}{\sqrt{R^2 - y^2}} \quad (1)$$

where A is the distance of the source and of the collect-

ing mechanism resp. from the origin and R is the radius of the path of the electrons in the magnetic field (Fig. 1).

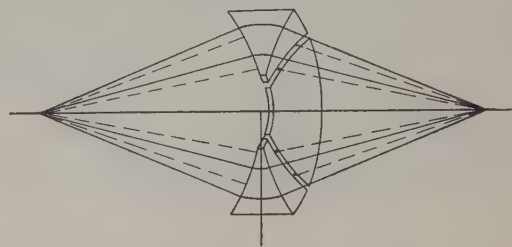


Fig. 1.

As a consequence of

$$\oint \mathfrak{H}_s ds = \frac{4\pi}{c} N \cdot J \quad (2)$$

the magnetic field strength decreases with increasing radial distance as $1/r$, and it can be easily shown that such a magnetic field will not focus the electrons proceeding from the source; this relation is valid only in case of a toroidal solenoid with air, or with a homogeneously filled iron core. These two types of lenses are uninteresting for us, because in the case of the first very strong magnetic fields were necessary, such as in the case of the previous β -lenses, and in the second case the electrons could not pass through the lens. But, if the core of the magnetic lens is partially filled with iron and partially with air, the value of the integral on a chosen circle in the core of the toroidal solenoid, the centre of which is the origin, is

$$\oint \mathfrak{H}_s ds = l_0 H + l \frac{H}{\mu} = \frac{4\pi}{c} N \cdot J \quad (3)$$

where H is the component of the magnetic field strength in vacuum, μ the magnetic permeability of iron, l_0 the path of integration in a vacuum and l in iron resp. The field strength in the air gap, where the electrons pass through the lens, is

$$H = \frac{4\pi}{c} \cdot \frac{N \cdot J}{l_0 + l/\mu} \quad (4)$$

$\mu \gg 1$ (about 3000), therefore, if l_0 is constant, in case of every possible circle, the magnetic field is approximately homogeneous. These conditions can be realized, if the gaps are plane parallel and are not very wide. The construction in this way is easier than in the proposition of HARRIS.

Now, we must consider a difficulty occurring in both cases: in the model given by HARRIS and by SZALAY as well. It is well known that a magnetic field is exactly homogeneous only inside a plane parallel gap, but at its limit strong inhomogeneity arises. In our case we have electrons of very high kinetic energy. Therefore, and because of the inhomogeneity arising symmetrically on both sides of the lens, if the electrons enter and leave the toroidal magnetic field of the lens at right angles, it can be hoped the focusing effect will not be spoiled. It is obvious that these conditions are not satisfied in the case of the above-mentioned models, but it is possible to construct a model which overcomes this difficulty, at least towards the preparation and further increases the efficiency of the preparation, increasing the intensity of the beam reaching the collecting mechanism, which is by itself a very great problem in case of the weak β -preparata.

¹ W. T. HARRIS, Phys. Rev. 71, 310 (1947).

The general idea of this new form of a toroidal magnetic β -lens is the following:—We construct the profile of the toroidal magnetic field towards the preparation so that this surrounds it semispherically, and the profile towards the collecting mechanism is determined so that the electron beam is focused by the magnetic field of the lens.

It is obvious that our model has one symmetry axis. Using a plane section of the model containing this symmetry axis, our problem is reduced to a simple geometrical one:—We have one circle with radius R (this is the cross section of the boundary surface of the toroidal magnetic field towards the preparation situated in the centre of this circle). We determine the orthogonal circles of radius ϱ (this is the path of the electrons in the homogeneous magnetic field determining the radius ϱ). Now, we choose the point P on the axis of the magnetic lens, which will be the focus of the lens, then from point P we draw tangents to each orthogonal circle. The loci of these points of contact give the desired bounding line (which is the cross section of the surface of the magnetic lens towards the collecting mechanism).

From simple considerations of orthogonal circles, it follows that

$$\alpha \leq \frac{1+p^2}{p}, \text{ or } \varrho \leq \left\{ \frac{p^2-1}{2p} \right\}^2, \text{ or } p \geq \alpha + \sqrt{\varrho^2 - \beta^2} \quad (5)$$

where α and β are the co-ordinates of the centres of the orthogonal circles, p is the distance of the collecting mechanism from the source (being the origin of our co-ordinate system). These relations are very important for us because they determine some conditions for p and ϱ . The first two give, for given p , the limes superior of ϱ by which the minimum of the magnetic field strength is determined. The third gives the limes inferior for p at a given magnetic field.

If we want to determine the equation of the profile towards the collecting mechanism, it is more convenient to use a parametric form. This method corresponds completely to the graphical construction, and it calls our attention to the general idea of our method.

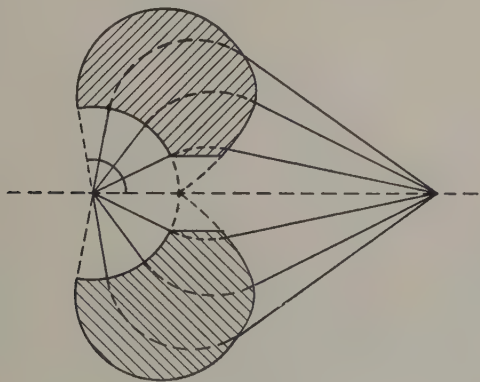


Fig. 2.

The equation of the above-mentioned first circle, with the radius R , is in parametric form (Fig. 2)

$$\mathbf{x} = R \cos t \mathbf{e}_1 + R \sin t \mathbf{e}_2, \quad 0 \leq t \leq 2\pi$$

where \mathbf{e}_1 and \mathbf{e}_2 are the unit vectors of the co-ordinate system. The equation of its tangent is

$$c^1 = -\sin t \mathbf{e}_1 + \cos t \mathbf{e}_2.$$

This circle must be crossed orthogonally by a second circle with the radius ϱ , at a point which corresponds to

the value of the parameter t . The centre of this second circle is obviously given by

$$\mathbf{a} = \mathbf{x} - \varrho c^1 = \{R \cos t + \varrho \sin t\} \mathbf{e}_1 + \{R \sin t - \varrho \cos t\} \mathbf{e}_2.$$

The equation of this circle is

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= \mathbf{a} + \varrho \cos \tau \mathbf{e}_1 + \varrho \sin \tau \mathbf{e}_2, \quad 0 \leq \tau \leq 2\pi \\ &= \{R \cos t + \varrho (\sin t + \cos \tau)\} \mathbf{e}_1 \\ &\quad + \{R \sin t - \varrho (\cos t - \sin \tau)\} \mathbf{e}_2. \end{aligned} \quad (6)$$

The vector binding together one point of circle $\bar{\mathbf{x}}$ with P is

$$\bar{\mathbf{z}} = \bar{\mathbf{x}} - \boldsymbol{\eta} = \{R \cos t + \varrho (\sin t + \cos \tau) - p\} \mathbf{e}_1 + \{R \sin t - \varrho (\cos t - \sin \tau)\} \mathbf{e}_2$$

where vector \vec{OP} is given by $\boldsymbol{\eta} = p \mathbf{e}_1$, $\bar{\mathbf{z}}$ being a tangent of $\bar{\mathbf{x}}$, when

$$\bar{\mathbf{z}} (\varrho \cos \tau \mathbf{e}_1 + \varrho \sin \tau \mathbf{e}_2) = 0.$$

It follows from this conditions that the tangential point is given by

$$\tau = t -$$

$$\arccos \frac{(p \cos t - R) \pm (\varrho - p \sin t) \sqrt{R^2 + p^2 - 2pR(\cos t + \sin t)}}{R^2 + \varrho^2 - 2pR(\cos t + \sin t) + p^2}. \quad (7)$$

Based on (7), (6) gives the equation of the profile in parametric form. The study of this curve is also a very interesting geometrical problem, but we are interested in the construction of the profile of the toroidal magnetic field. The condition that the electrons would enter the magnetic field at right angles is satisfied *ab ovo*. So the problem is to find a construction which yields optimal intensity conditions.

At first it can be shown that the sign of the root in the equation (7) is in our case negative. It is obvious that in the parameter intervall $0 \leq t \leq \pi$, and if $R = \varrho$, $p \geq 4R$, which conditions are satisfied, the orthogonal circles have only one tangent which contains the point P and touches our profil. The condition of this is

$$\operatorname{tg}(t - \tau) = \varrho/R.$$

The exact discussion is a very difficult problem, because the necessary (but not sufficient) condition of the existence of singular points is also the same equation. But it is possible to prove that there are no essential dif-

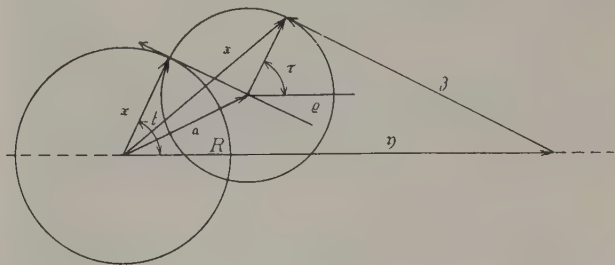


Fig. 3.

ficulties in our case and the parameter t_{max} can be determined. Fig. 3 shows the more convenient form of the cross section of the β -lenses.

I wish to express my sincere thanks to Prof. A. STALAY, who called my attention to the problem and to Dr. B. GYIRES for his kind interest and discussions concerning the mathematical problem.

Zusammenfassung

Es wird eine toroidförmige magnetische Linse beschrieben, um Elektronenstrahlen zu fokussieren. Wir geben den Grundgedanken des Modells und die Theorie der Konstruktion.

J. I. HORVÁTH

Institute of Physics, Medical Faculty of the University of Debrecen (Hungary), October 10, 1948.

Thoriumtrijodid

Die Elemente der 4. Nebengruppe im periodischen System sind mit Ausnahme des Thoriums auch in niedriger Wertigkeit als vier bekannt. Da die Tendenz zur Bildung von Verbindungen niedriger Wertigkeit in dieser Gruppe beim Titan am ausgeprägtesten zu sein scheint und mit zunehmendem Atomgewicht abnimmt, ist deren Nichtexistenz beim Thorium nicht besonders auffallend, solange dieses Metall eindeutig der 4. Gruppe zugeordnet wird. Nun weisen aber die Eigenschaften der Elemente 93–96 auf die Möglichkeit hin¹, daß beim Element 89, Aktinium, eine den Lanthaniden analoge Gruppe beginnt, deren erstes Element Thorium wäre. Auf Grund dieser Zuordnung in die 3. Gruppe des periodischen Systems ist die Frage des Auftretens niedriger Wertigkeit beim Thorium von erhöhtem Interesse.

Wir haben in diesem Sinne die Umsetzung von Thoriumtetrajodid mit Thoriummetall geprüft und im Vakuum bei 600° den Beginn einer Reaktion des in zitronengelben Blättchen kristallisierenden Thoriumtetrajodids festgestellt, welche durch mehrstündige Umsetzung, am besten durch Temperatursteigerung auf über 800°, vervollständigt wurde. Das erhaltene Produkt kristallisiert in feinen Nadeln von metallisch dunkelgrauer Farbe, ist hygroskopisch und hat die Zusammensetzung ThJ_3 . Es zersetzt sich in Wasser rasch unter Disproportionierung zu vierwertigem Thorium und Thoriummetall, wobei gleichzeitig Wasserstoffentwicklung eintritt. Die letztere rührt zumindest zum Teil von der Auflösung des Thoriums in dem durch Hydrolyse sauer werdenden Medium her.

In bezug auf sein dunkles metallisches Aussehen und seine Instabilität gegen Wasser schließt sich das ThJ_3 den Verbindungen des dreiwertigen Hafniums und Zirkoniums an. Es steht im Gegensatz zu den Verbindungen des dreiwertigen Zers, die weiß oder schwach gefärbt sind (CeJ_3 = grüngelb), was auf den Edelgascharakter der äußeren Elektronenschale (O-Schale) des dreiwertigen Zers hinweist. Von diesem Gesichtspunkt aus widerspricht unser experimentelles Ergebnis der Annahme von SEABORG, daß Thorium das erste Glied von Aktiniden bildet. Eine ausführliche Mitteilung erscheint 1949 in den Monatsheften für Chemie, Wien.

E. HAYEK und TH. REHNER

Chemisches Institut der Universität Innsbruck und Staatsgewerbeschule Salzburg, den 14. Dezember 1948.

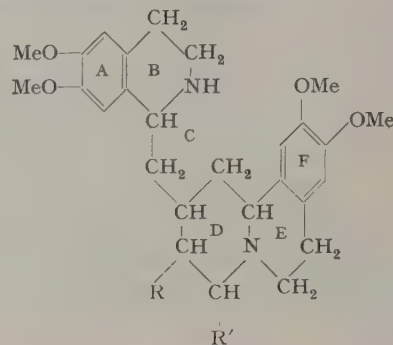
Summary

By thermal decomposition of ThJ_4 with Th we got ThJ_3 in form of metallic looking needles that react with water to ThO_2 and Th. This behaviour seems to contradict to the hypothesis of the beginning of an actinide group with thorium.

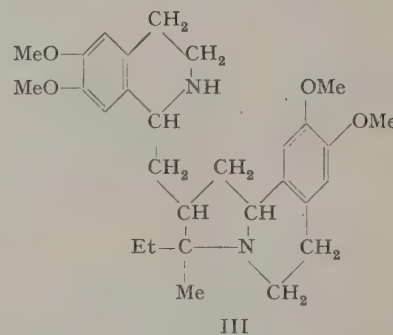
¹ G. T. SEABORG, Chem. Eng. News 23, 2190 (1945).

The Constitution of Emetine

The results of the degradation of emetine by SPÄTH and PAILER¹ lead to two equally possible structures (I and II) for the alkaloid; the much less likely alternative (III), in which ring D is five-membered, also requires consideration. ROBINSON² has pointed out that structure (I) is satisfactory on biogenetic grounds; structures (II) and (III), on the other hand, cannot be readily reconciled with theories of biogenesis.



I, R = Et, R' = H. II, R = R' = Me



C-Methyl determinations, although probably consistent with (I), do not entirely exclude (II) or (III), for we obtained 0.97 M of acetic acid, while KARRER, EUGSTER, and RÜTTNER³ obtained 1.1 M. We have therefore sought further evidence which would differentiate between these structures. Independently of SPÄTH and PAILER, we also have studied the Hofmann degradation of emetine⁴, and in continuation of this work we have obtained a nitrogen-free, singly unsaturated substance which yields formaldehyde (33% as dimedone derivative) on ozonolysis, together with a ketone (not an aldehyde) which has not yet been fully characterized. The nitrogen-free product therefore possesses structure (IV), which is derived from (I), or less likely from (III), and the structure (II) for emetine is excluded. Further experiments with a view to determining the size of ring D are in progress.

One problem which remains to be considered is the formulation of the rubremetinium salts on the basis of (I). KARRER, EUGSTER, and RÜTTNER⁵ consider that

¹ E. SPÄTH and M. PAILER, Mh. Chemie 78, 348 (1948). – M. PAILER, *ibid.* 79, 127 (1948).

² Sir R. ROBINSON, Nature 162, 524 (1948).

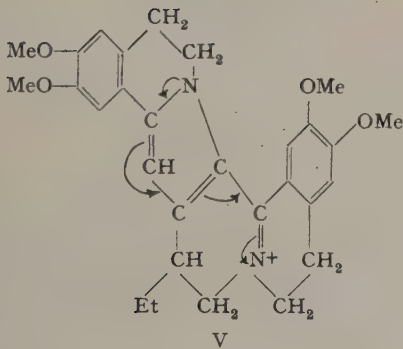
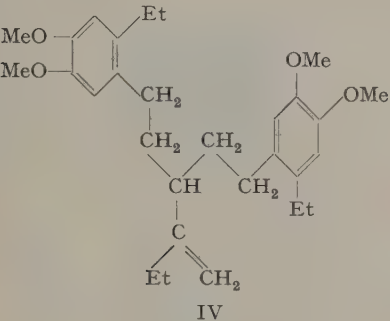
³ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, Helv. chim. acta 31, 1219 (1948).

⁴ A. R. BATTERSBY and H. T. OPENSHAW, J. Chem. Soc., in the press.

⁵ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, Helv. chim. acta 31, 1219 (1948).

oxidation of emetine to rubremetine (dehydroemetine) involves merely the aromatization of rings B and E. We find this theory unacceptable because it fails to account satisfactorily for (a) the lack of basicity of the non-quaternary nitrogen atom, (b) the deep orange-red colour of the salts, (c) the non-identity of rubremetine and the similar oxidation product of emetamine (in which ring B is already aromatic ¹) and (d) the catalytic hydrogenation of rubremetine to a dihydro-derivative which is rapidly re-oxidized by air². Moreover, although emetine is smoothly oxidized to rubremetine by mercuric acetate³, this reagent is incapable of dehydrogenating 1-*n*-butyl-3:4-dihydro-isoquinoline under similar conditions.

For these and other reasons, we propose structure (V) as a possible structure for rubremetine. This is a resonance hybrid structure similar to that of a cyanine dye, in which the positive charge is shared between the two nitrogen atoms. In our view, it is capable of explaining all the experimental facts discussed above.



KARRER's proposals were based on the reduction of rubremetine by zinc dust to a tetrahydro derivative, which was resistant to catalytic hydrogenation. He suggested that this substance was a stereoisomer of emetamine. On the basis of our proposed rubremetine structure (V), it seemed possible that the resistance of the tetrahydro derivative to further reduction could be due to the presence of an intact pyrrole nucleus (ring C). Accordingly, we have repeated the reduction of rubremetine with zinc dust, and have found that the crude product gives a red pine-shaving reaction and an intense green-blue colour with Ehrlich's reagent. The presence of a five-membered nitrogenous ring in rub-

remetine is thus confirmed, and strong support is given to the structure (V).

A. R. BATTERSBY, H. T. OPENSHAW, and H. C. S. WOOD.
United College, University of St. Andrews, Scotland,
December 18, 1948.

Zusammenfassung

Nach SPÂTH und PAILER gibt es drei mögliche Strukturformeln (I—III) für Emetin. Von diesen wurde (II) durch Ozonolyse des Hoffmannschen Degradationsproduktes (IV) ausgeschlossen. Auf der Grundlage von (I) wird eine neue Strukturformel des Cyanintyps für die Rubremetiniumsalze vorgeschlagen (V). Diese erscheint dadurch gestützt, daß deren Reduktionsprodukt einen Pyrrolkern enthält.

**Das sexuelle Mosaik diploider Intersexe
aus der Kreuzung
Solenobia triquetrella × *S. fumosella*
(Lepidoptera, Psychidae)**

Die Analyse des sexuellen Mosaiks triploider Intersexe von *Solenobia triquetrella* führte uns zu Resultaten, die mit GOLDSCHMIDTS Zeitgesetz der Intersexualität nicht in Übereinstimmung gebracht werden können. Unsere Intersexe gingen aus der Kreuzung tetraploid parthenogenetischer Weibchen × Männchen von solchen *Triquetrellarassen* hervor, die sich noch bisexuell vermehren. Die Frage drängte sich auf: Stimmen unsere Befunde vielleicht deshalb nicht mit den Ergebnissen an *Lymantria* überein, weil wir triploide Intersexe vor uns hatten, GOLDSCHMIDT dagegen diploide? Zur Entscheidung dieser Frage mußten wir danach trachten, auch an *Solenobia* diploide Intersexe zu beschaffen. Das Ziel wurde durch Kreuzung zweier Arten erreicht. Aus der Kreuzung *Solenobia triquetrella* ♀ × *S. fumosella* ♂ entstand eine normale *F*₁-Generation. Aus der reziproken Kreuzung dagegen gingen normale Männchen und intersexe Weibchen hervor. Diese Resultate stehen in Parallele zu den Grundversuchen GOLDSCHMIDTS an *Lymantria*. Kreuzt man Weibchen einer starken Rasse mit Männchen einer schwachen Rasse, so entsteht eine normale *F*₁; die reziproke Kreuzung dagegen ergibt in *F*₁ normale Männchen und intersexe Weibchen.

Triquetrella muß also die starke Rasse sein mit starker Valenz der Geschlechtsfaktoren, *fumosella* ist die schwache Rasse.

So weit stimmen unsere Ergebnisse an *Solenobia* mit denjenigen an *Lymantria* überein. In jeder andern Hinsicht dagegen weichen sie ab. Unsere wesentlichsten Befunde können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Artkreuzung lieferte innerhalb einer Geschwisterschaft eine ganze Stufenleiter von Intersexen, genau dem entsprechend, was wir aus der Rassenkreuzung tetraploid parthenogenetischer Weibchen × Männchen erhielten.
2. Die diploiden Intersexe aus der Artkreuzung zeigen dasselbe sexuelle Mosaik wie die früher analysierten triploiden Intersexe.
3. Ist ein Tier in einem Merkmal intersex, so ist es in allen andern Organen durchschnittlich in demselben Grad intersex.
4. Zwischen den einzelnen Organen können aber starke Abweichungen im Grade der Intersexualität vor-

¹ P. KARRER, C. H. EUGSTER, and O. RÜTTNER, *Helv. chim. acta* 31, 1219 (1948). — W. H. BRINDLEY and F. L. PYMAN, *J. Chem. Soc.* 1067 (1927).
² A. R. BATTERSBY and H. T. OPENSHAW, *J. Chem. Soc.*, in the press.

handen sein, und desgleichen ist die Übereinstimmung zwischen links und rechts nur mangelhaft.

5. Die Übereinstimmung ist am schlechtesten bei intermediären Intersexen. Sie ist am besten bei Tieren, die dem Weibchen oder dem Männchen nahestehen.

6. In Organen, die sich in beiden Geschlechtern nur quantitativ unterscheiden (Facettenzahl, Fühler, Beine, Flügelänge usw.), zeigen Intersexe irgendeine intermediäre Stufe zwischen beiden Geschlechtern.

7. Homologe Organe, die aus geschlechtsdimorphen Zellen bestehen (proximale Gonodukte, Intersegmentalhaut zwischen dem 7. und 8. sowie 8. und 9. Segment, Afterwollenareal usw.), zeigen beim Intersex ein Mosaik von rein weiblichen und rein männlichen Arealen. Zusammen mit den Erfahrungen an der intersexen Keimdrüse bei Triploiden und dem unter Punkt 8 Gesagten ist daraus der Schluß zu ziehen, daß eine Zelle dann, wenn sie beim Intersex sexuell überhaupt determiniert wird, entweder weiblich oder männlich determiniert wird. Ein anderes gibt es nicht!

8. Von den Organen, die nur in einem Geschlecht vorkommen und im andern kein Homologon besitzen (die distalen mesodermalen und ektodermalen Gonodukte und die Kopulationsorgane), sind beim Intersex sowohl die männlichen als auch die weiblichen vorhanden. Bei intermediären Intersexen sind beiderlei Organe dieser Kategorie gleich kümmerlich ausgebildet; bei Intersexen, die den Männchen nahestehen, kommen nur die männlichen Organe mehr oder minder normal zur Ausbildung. Die weiblichen erfahren zwar histologisch eine imaginale Ausdifferenzierung, es kommt aber nicht zur Ausbildung eines organisierten Ganzen und analog am andern Ende der Intersexualitätsreihe.

9. Die chromosomale Untersuchung an den normalen und intersexen F_1 -Keimdrüsen ergab, daß der Artbastard diploid ist.

Die eingangs gestellte Frage kann somit eindeutig beantwortet werden: *Die Ergebnisse an den diploiden Intersexen stimmen in jeder Hinsicht mit denjenigen an den triploiden Solenobien überein. Da das Zeitgesetz der Intersexualität aber auf die triploiden Intersexe nicht anwendbar ist, muß es natürlich auch an den diploiden versagen.*

Daß das so ist, soll in einem zusammenfassenden Aufsatz, der in Kürze erscheinen wird, gezeigt werden. Überdies soll eine Interpretation des Phänomens der Intersexualität geboten werden, welche das geschilderte Tatsachenmaterial befriedigend erklärt.

J. SEILER, E. HUMBEL und H. AMMANN

Zoologisches Institut der ETH., Zürich, den 24. November 1948.

Summary

The analysis of triploid intersexes of *Solenobia* yields results which do not agree with GOLDSCHMIDT's time-law of intersexuality. By crossing two species, *Solenobia fumosella* \times *S. triquetrella* we finally achieved diploid intersexes.

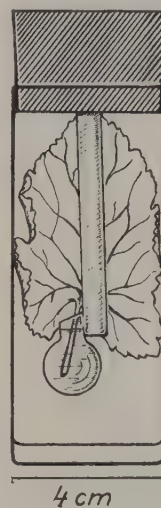
The sexual mosaic of these diploid intersexes corresponds in each respect to that of the triploids. In F_1 a whole scale of intersexes also appeared, thus in corroboration with our earlier results from race-crosses.

Thus it becomes evident that the time-law is not applicable to *Solenobia*. In a summarizing paper which will soon appear, we shall give a proper interpretation of the phenomenon of intersexuality.

L'expiration de l'acide carbonique par des feuilles vertes en plein soleil

Il y a près de cent ans, le savant français GARREAU¹ a fait des recherches sur la respiration des feuilles vertes. Il a obtenu des résultats qui ne correspondaient pas aux considérations générales d'alors sur les échanges gazeux de ces organes. Ses moyens d'expérimentation étaient les plus simples: ils consistaient à faire respirer des rameaux verts et feuillés dans l'atmosphère limitée d'un flacon, garni dans son fond d'une solution aqueuse de baryte, en mesurant l'acide carbonique fixé par la base dissoute. GARREAU démontra que les feuilles expiraient de l'acide carbonique à la lumière ainsi qu'à l'ombre; même à des très grandes intensités lumineuses, comme à la lumière diffuse ou au plein soleil, il trouva une expiration de ce gaz. Néanmoins, l'expiration était moindre à la lumière qu'à l'ombre. Sa théorie expliquant ces résultats remarquables n'est aujourd'hui d'aucun intérêt.

Ses résultats ne restèrent pas incontestés. En 1895, BLACKMAN² trouva, en expérimentant dans un courant d'air libre d'acide carbonique, que les feuilles vertes à



l'obscurité expiraient de l'acide carbonique, tandis que cette fonction cessait complètement à la lumière. Il considéra ces faits comme conforme à la théorie, entretemps formée, de l'assimilation chlorophyllienne: à l'obscurité les feuilles expirent, en respirant, de l'acide carbonique; en plein soleil, au contraire, elles ont, grâce à la force de l'énergie lumineuse, les moyens de réassimiler complètement l'acide carbonique produit. Les résultats divergents de GARREAU et de BLACKMAN furent imputés par celui-ci à «des conditions d'expériences acritiques de GARREAU». Il s'appuya encore sur des observations de CORENWINDER³. En examinant des jeunes feuilles contenant une proportion peu élevée de chlorophylle, CORENWINDER trouva qu'elles expiraient à la lumière de l'acide carbonique, dont la quantité cependant augmentait à l'obscurité. Il en avait conclu, et il fut approuvé par BLACKMAN, que l'expiration de l'acide carbonique à la lumière n'était dû qu'à la chlorophylle, celle-ci n'étant pas encore assez abondante dans les jeunes feuilles. En examinant des feuilles adultes, CORENWINDER a obtenu des résultats analogues à ceux de BLACKMAN.

¹ GARREAU, Ann. Sci. nat. (Bot.) 15, 5 (1851); 13, 321 (1849); 16, 271 (1851).

² F. F. BLACKMAN, Phil. Trans. Roy. Soc., B 186, 503 (1895).

³ CORENWINDER, Ann. Sci. nat. (Bot.) 6, 303 (1878).

Or, on peut démontrer, en employant un appareil très simple, que les résultats de GARREAU ne sont pas faux. L'appareil est schématisé en fig. 1. Des petits verres cylindriques sont fermés par des bouchons de liège bien paraffinés, ou, meilleur encore, des bouchons de verre dépoli. Au milieu de chaque bouchon est fixé une baguette de verre dont le bout inférieur est levé de 0,5–1 cm au-dessus du fond de l'appareil et qui porte un petit vase. Cet appareil doit être employé de la manière suivante. Le verre contient 1 ml d'eau de baryte $n/40$, additionnée de l'orthocrésolphtaléine comme indicateur, et une feuille verte est mise dans le vase. Le verre est bouché de manière que toute la surface de la feuille soit libre et en aucun point à l'ombre quand on expose l'appareil à la lumière solaire. En expérimentant ainsi, on voit, que l'eau de baryte est décolorée après un certain temps (1 à 2 heures), dépendant de la surface de la feuille, tandis que dans un verre de contrôle ne renfermant aucune feuille, l'eau de baryte n'est pas décolorée même après plusieurs jours. C'est-à-dire, la feuille expire de l'acide carbonique, neutralisant successivement la base dissoute. A l'obscurité, l'eau de baryte est décolorée plus vite qu'à la lumière, les feuilles alors dégagent plus de gaz acide par unité de temps, ce qui peut être démontré en faisant un titrage. Pour obtenir des résultats très exactes, cette méthode n'est pas suffisante.

Les expériences de GARREAU n'ont pas eu avant 1947 de justification. Alors, AUDUS¹ et GABRIELSEN² publiaient l'un et l'autre des résultats contredisants définitivement ceux de BLACKMAN: AUDUS fit ses expériences dans un courant d'air libre d'acide carbonique et plaça les feuilles dans la lumière électrique (à des intensités jusqu'à 35 000 lux). Il trouva que les feuilles ne pouvaient réassimiler que neuf dixième de l'acide carbonique expiré par la respiration, même aux plus hautes intensités. GABRIELSEN, en enfermant des feuilles dans un ballon de 6 litres, exposées à la lumière électrique d'intensité 10 000 lux, observa une libération de gaz acide jusqu'à 0,009 % en volume d'acide carbonique. Cette expérience et d'autres également statiques font prévoir que le procès photosynthétique nécessite une concentration de 0,009 % en volume d'acide carbonique dans les environs des centres d'assimilation, avant qu'ils ne commencent à fonctionner. La puissance de libération de gaz acide était presque identique pour des feuilles à la lumière et à l'obscurité, tant que la concentration de l'acide carbonique autour des feuilles éclairées n'excédait pas 0,006 %. Peut-être dira-t-on que, dans un système fermé, le gaz acide étant immédiatement absorbé par l'eau de baryte, on aura des valeurs identiques pour la respiration à la lumière et à l'obscurité; mais, il faut penser que, la concentration de l'acide carbonique en certain points, dans la feuille, dépassant 0,009 %, une partie du gaz acide respiratoire peut être réassimilée.

L'observation de BLACKMAN que la réassimilation était complète, est dû probablement à ses conditions d'expériences; entre autre, en expérimentant dans un courant d'air, dont la vitesse était très faible (ca. 1 ml/cm²/min), il y avait grandes possibilités, que la concentration d'acide carbonique dans le récipient dépassât 0,009 %, et fit augmenter la réassimilation. Cela s'accorde avec les résultats que nous avons trouvés, par une série d'expériences faites cet été. — Feuilles de *Sambucus nigra*, dégagent pendant la respiration 0,93 mg CO₂/dm²/h, réassimilaient à la lumière (10 000 lux) 56 % de l'acide carbonique respiratoire, la vitesse du courant

étant 15,0 ml/cm²/min. Cette vitesse descendant à 6,2 ml/cm²/min, la réassimilation augmenta à 79 %; tandis que, la vitesse élevée à 32,9 ml/cm²/min, la réassimilation cessa complètement. Les feuilles dégagent la même quantité à la lumière et à l'obscurité.

Un rapport détaillé de ces expériences paraîtra en «*Physiologia Plantarum*». Nous ne voulons, ici, que mettre en évidence un fait: GARREAU, le premier abordant ce problème, s'approcha plus de la vérité que plusieurs de ses successeurs, et ses résultats auraient mérités plus d'attention, qu'ils n'en ont attirée jadis.

E. K. GABRIELSEN et LISE SCHOU

Laboratoire de physiologie végétale, Institut royal vétérinaire et agronomique, Copenhague, le 1^{er} décembre 1948.

Zusammenfassung

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts beobachtete der französische Wissenschaftler GARREAU eine Kohlensäureausscheidung von grünen Blättern, die über Barytwasser in geschlossenen Gläsern vollem Sonnenlicht ausgesetzt wurden. Diese scheinbar merkwürdigen Resultate wurden von BLACKMAN stark kritisiert (1895). BLACKMAN selber fand bei Versuchen in langsam strömender, kohlenstofffreier Luft, daß die Blätter im Licht die ganze Menge der Atmungskohlensäure zu reassimilieren vermochten. Seiner Meinung nach waren die abweichenden Resultate von GARREAU nur durch die «unzulängliche Versuchsmethodik» zu erklären.

Die Verfasser dieser Mitteilung zeigen aber, daß die Resultate GARREAU leicht zu reproduzieren sind, sowohl mit seiner Apparatur als auch in strömender, kohlenstofffreier Luft. Die Kohlensäureausscheidung der grünen Blätter im Licht wird dadurch erklärt, daß die Blätter eine Konzentration von ungefähr 0,009 Vol. % Kohlensäure in der Umgebung der Assimilationszentren benötigen, um diese überhaupt assimilieren zu können (GABRIELSEN, 1947), und diese Bedingungen können in GARREAU'S Apparaten oder bei Versuchen in einem kohlenstofffreien Luftstrom größerer Geschwindigkeit gar nicht oder nicht vollständig erfüllt werden.

Wirkung von Sulfonamiden und Antisulfonamiden auf das Wachstum von *Pisum* Wurzeln in steriler Organkultur

Die Versuche von WIEDLING¹, MANGENOT und CARPENTIER² und SCHOPFER³ zeigten, daß die Sulfonamide nicht nur auf die Mikroorganismen, sondern auch auf das Wachstum der höheren Pflanzen einen hemmenden Einfluß ausüben. Diese Wirkung tritt vor allem bei den Wurzeln in Erscheinung.

Um die Wirkung auf die Wurzeln gut zu studieren, verwendeten wir die Methode der sterilen Organkultur in synthetischem Milieu. In Voruntersuchungen wurden die Wurzeln von *Solanum lycopersicum*, *Foeniculum dulce* und *Pisum sativum* durch Sulfanilamidothiazol (Cibazol) im Längenwachstum gehemmt. Die gehemmten Wurzeln waren deformiert, dicker und bräunlich verfärbt. Die Nebenwurzelbildung wurde zum Teil gefördert (bei *Foeniculum dulce*), mehrheitlich aber ge-

¹ S. WIEDLING, Naturwiss. 31, 114 (1943).

² G. MANGENOT und S. CARPENTIER, C. r. Soc. Biol. 135, 1053, 1057, 1152 (1941).

³ W. H. SCHOPFER und M. GUILLAUD, Verh. Schweiz. Nat. Ges. 143 (1946).

¹ L. J. AUDUS, Ann. Bot. 11, 165 (1947).

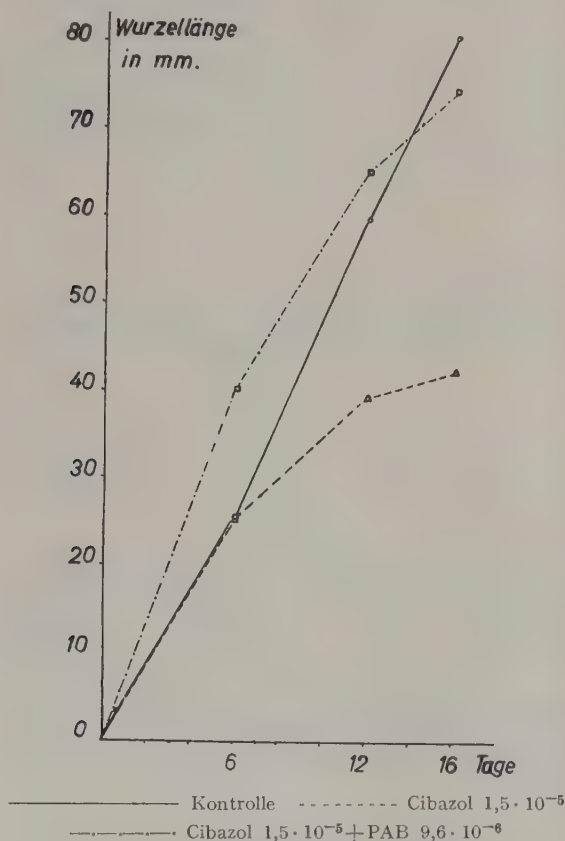
² E. K. GABRIELSEN, Nord. För. Fysiol. Bot., Lund 1947; Nature 161, 138 (1948).

hemmt. Dagegen war die Länge der Nebenwurzeln stets reduziert.

In weiteren Versuchen mit *Pisum sativum* prüften wir die hemmende Wirkung verschiedener Sulfonamide sowie die Aufhebung der Cibazolhemmung durch spezifische Antagonisten. 10^{-5} -M-Lösungen von Dimethylbenzoyl-sulfanilamid, Dimethylacroyl-sulfanilamid zeigten die stärkste Hemmung, weniger aktiv waren Acetylsulfanilamid und Sulfanilamidothiazol, während 4-Aminophenylsulfonamid und N-dimethyl-benzolsulfonsäureamid-4-sulfanilamid in dieser Konzentration inaktiv waren (Tabelle).

Sulfonamid	γ/cm^3	% Hemmung	Aktivität Cibazol = 1
Dimethylbenzoyl-SA, Irgafen	3,27	71	1,22
Dimethylacroyl-SA, Irgamid	2,77	69	1,19
Acetylsulfanilamid, Albucid	2,14	66	1,14
Sulfanilamidothiazol, Cibazol	2,55	58	1,00
N-dimethyl-benzolsulfonsäureamid-4-sulfanilamid, Uliron	3,55	-12	—
4-Aminophenylsulfonamid	1,72	-19	—

Die Wachstumshemmung durch Sulfanilamidothiazol wurde durch einen gleichzeitigen Zusatz von p-Aminobenzoesäure (PAB) aufgehoben, und zwar erzielte eine 16mal schwächere Konzentration eine Entthemmung von 86%. Die durch PAB enthemmten Wurzeln sind normal, bei einer Stimulation der Nebenwurzelszahl (Abb.).



Wachstumshemmung durch Cibazol bei Wurzeln von *Pisum sativum* und Entthemmung mit p-Aminobenzoesäure.

Es ist bewiesen worden, daß bei den Mikroorganismen (Bakterien und Pilze) gewisse Purine, und in erster Linie Adenin, eine ausgeprägte Antisulfonamidwirkung ausüben¹. Zur Erklärung dieser Erscheinung ist die Hypothese aufgestellt worden, daß PAB in ein enzymatisches System eingreift, das die Biosynthese der Purine steuert. Die Verdrängung der PAB durch Sulfonamide hat somit eine tiefgreifende Störung in der Synthese dieser wichtigen Bausteine der lebenden Substanz zur Folge.

Unsere Untersuchungen mit Purin- und Pyrimidinbasen, Nukleosiden und Nukleotiden sowie Nukleinsäuren ergaben folgende Ergebnisse. Adenin, Hypoxanthin, Xanthin, Thymin, Cytosin, Adenosin und Thymonukleinsäure waren bei unseren Kulturbedingungen inaktiv. Uracil war wenig wirksam. Dagegen darf die Entthemmung durch Guanin, Adenosinphosphorsäure und Ribonukleinsäure als gesichert gelten. Die Wurzeln sind normal, morphologische Veränderungen fehlen und auch die Nebenwurzelzahl ist normal. Allerdings ist die Entthemmung in bezug auf das Längenwachstum nicht so vollständig wie bei der PAB. Schöne Ergebnisse erhielten wir durch eine Vorbehandlung der isolierten Wurzelspitzen mit den enthemmenden Substanzen. Die für die Entthemmung erforderlichen Mengen von Guanin, Adenosinphosphorsäure und Ribonukleinsäure sind größer als für die PAB.

SCHOPFER konnte 1946 unter Anwendung der Methode von BRACHET und besonders nach JEENER und BRACHET bei *Saccharomyces* zeigen, daß die Ribonukleinsäure der mit Sulfonamid behandelten Zellen bedeutend rascher abgebaut wird als bei den Kontrollzellen. Unsere Versuche mit isolierten Wurzelspitzen bestätigten diese Ergebnisse. Bei den mit Sulfonamid gehemmten Wurzelspitzen genügen 15–20 Minuten Behandlung mit der Fermentlösung, um die Ribonukleinsäure abzubauen, während 30–40 Minuten bei den Kontrollwurzeln erforderlich sind. Damit verhalten sich in dieser Hinsicht die Zellen der höheren Pflanze und speziell der Wurzel weitgehend gleich wie die Mikroorganismen.

Auch auf diesem Gebiet läßt sich erkennen, daß die grundlegenden Züge der Vitamin- und Antivitaminlehre für niedere und höhere Pflanzen gleich sind.

Für die freundliche Überlassung der Thymonukleinsäure durch Herrn Prof. R. SIGNER, sowie für die Substanzen und Produkte von Hoffmann-La Roche und Ciba AG., danken wir bestens.

W. H. SCHOPFER und W. ANKER

Botanisches Institut und Botanischer Garten der Universität Bern, den 24. September 1948.

Summary

(1) A response of pea-roots cultured aseptically on sulfonamides has been observed, sulfanilamidothiazole (10^{-5} molar) exerting a decrease in the growth-rate of about 70 p. c. Irgafen, Irgamid, and Albucid are even more active compounds, Uliron and Sulfanilamid have been found to have no effect at the concentration tested.

(2) PABA, guanine, adenylic acid, and ribonucleic acid exert an antagonistic effect upon sulfanilamidothiazole. Other compounds of similar constitution have been found to be inactive.

(3) Following the method of BRACHET we were able to confirm the results of SCHOPFER, for the decomposition-rate of ribonucleic acid is increased in a fairly high degree in roots treated with sulfonamides.

¹ W. H. SCHOPFER und M. GUILLOU, Exper. 2, 188 (1946); Helv. physiol. acta 4, C 24 (1946).

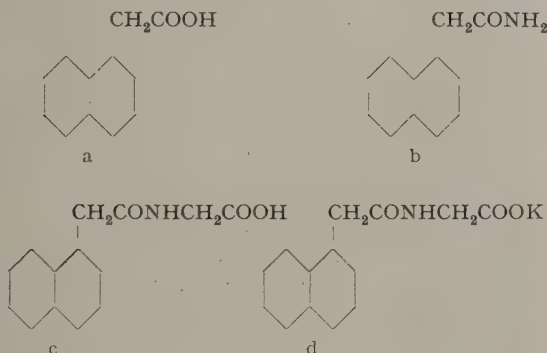
Etude de l'action de l' α -naphtacétylglycinate de potassium sur le développement de *Salvinia natans* (L.) All.

I. – Matériel

Le matériel provient du Jardin botanique d'Anvers. *Salvinia natans* (L.) All. est une petite plante flottante de la famille des *Rhizocarpeæ*. La tige est dépourvue de racines, mais porte des feuilles disposées trois par trois, en verticilles. Les deux premières sont aériennes, la troisième, réduite à ses nervures, joue le rôle de racines aquatiques. Sur la base des feuilles sont insérées des corps arrondis, les sporocarpes¹.

II. – La substance active

Nous partons de l'acide α -naphtyl-acétique, en remplaçant le groupe OH par NH₂, on obtient l'amide de cet acide, c'est-à-dire l' α -naphtyl-acétamide. En remplaçant un H de NH₂ par CH₂-COOH, on obtient l'acide α -naphtylacétamido-acétique ou l' α -naphtylglycocolle. En substituant H par K, on a finalement l' α -naphtacétylglycinate de K, substance de croissance dont nous avons étudié l'action sur le développement de *Salvinia*².



III. – Choix de la concentration

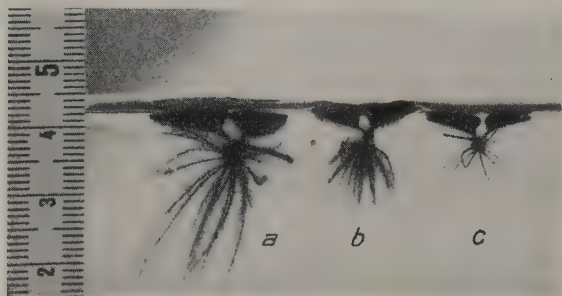
Pour voir l'effet général de cette substance, nous avons traité la plante par l' α -naphtacétylglycinate de K à différentes concentrations. La technique consiste à placer la plante dans un becher contenant la substance de croissance en dilution, nous mesurons, le 10^e jour l'allongement de la nervure principale de la feuille aquatique:

Conc. 0,01 %	3,1	3,6	3,0	1,2
Conc. 0,005 %	4,1	3,2	4,0	4,2
Conc. 0,001 %	7,1	6,2	6,0	6,1
Conc. 0,0001 %	4,1	3,0	4,9	5,2
Témoin	4,6	4,5	5,2	5,0

¹ K. VON GOEBEL, *Organographie der Pflanzen* (3. Aufl., Teil I und II, 1930). – R. HERZOG, *Planta* 22, 490 (1934). – M. MÖBIUS, *Ber. Dtsch. bot. Ges.* 34, 250 (1916).

² N. CHOLODNY, *Planta* 14, 207 (1931). – M. GEIGER-HUBER, *Verh. Schweiz. Nat. Ges. Solothurn* 313 (1936). – M. GEIGER-HUBER, *Verh. Schweiz. Nat. Ges. Chur* 183 (1938). – M. GEIGER-HUBER und E. SUTTER, *Verh. Schweiz. Nat. Ges. Schaffhausen* 121 (1943). – R. SNOW, *Nature* 139, 27. – K. V. THIMANN und Ch. L. SCHNEIDER, *Amer. J. Bot.* 26, 328 (1939). – W. WURGLER, *Über das Wachstum der Wurzeln von Zea Mays in Organkultur und seine Beeinflussung durch Wirkstoffe*. Thèse (Bern 1942). – W. WURGLER, *Exper.* 3, 10 (1947). – W. WURGLER, *Rev. Hort. suisse* 2 (I), 41 (II), 221 (VIII), 239 (IX) (1948).

Nous voyons que la concentration 0,01 % (c) a une nette action inhibitrice, la concentration 0,0001 % (b) n'a pas d'action, tandis que la concentration 0,001 % (a) active la croissance de la nervure principale¹.



IV. – Influence du p_H

On sait que le p_H a une grande influence dans la croissance de *Salvinia*. Comme nous avons pris des solutions témoins, il importait qu'elles se trouvent au même p_H. La détermination du p_H a été faite par colorimétrie² (Ind. pap. lyphan).

V. – Résultats

Nous avons examiné l'action de la substance de croissance

- 1° sur le bourgeonnement des feuilles végétatives,
- 2° sur l'allongement de la nervure principale de la feuille aquatique,
- 3° sur l'augmentation des nervures secondaires,
- 4° sur le développement des sporocarpes.

1°, 2°: voir les résultats page 120.

3° Augmentation des nervures secondaires

Les nervures secondaires ont pris beaucoup d'extension, nous ne saurions dire si leur nombre a augmenté, mais en tout cas, leur longueur est supérieure à celle des nervures témoins. Si l'on examine une *Salvinia* dans la concentration 0,001 %, la feuille aquatique semble beaucoup plus fournie que le témoin.

4° Développement des sporocarpes

En utilisant les diverses concentrations citées plus haut (III), nous pouvons établir le tableau concernant le développement des sporocarpes au bas de la colonne.

3,0	1,8	2,9	1,7	3,1	2,3	Moyenne: 2,6 mm
3,6	3,8	4,3	4,0	3,8	3,1	Moyenne: 3,8 mm
5,8	6,3	5,0	7,2	6,2	6,2	Moyenne: 6,2 mm
4,3	4,6	6,1	4,8	4,3	5,0	Moyenne: 4,6 mm
4,7	3,3	4,6	4,4	4,2	4,8	Moyenne: 4,5 mm

Conc. 0,01 %	Diminution de taille
Conc. 0,005 %	Taille identique à celle du témoin
Conc. 0,001 %	Diminution de taille
Conc. 0,0001 %	Diminution de taille

¹ H. U. AMLONG, *Jb. wiss. Bot.* 83, 773 (1936). – P. E. PILET, *Rev. Hort. suisse* 278 (X) (1948). – W. WURGLER, *Über das Wachstum der Wurzeln von Zea Mays in Organkultur und seine Beeinflussung durch Wirkstoffe*. Thèse (Bern 1942).

² J. KOPP, *Über die Kulturbedingungen und die systematischen Merkmale der Salviniaarten*. Thèse (Münster 1936).

1° Bourgeonnement des feuilles végétatives

Dimension du bourgeon le premier jour											
	0,8	0,7	0,9	0,6	1,1	0,9	0,5	0,8	0,9	1,0	Moyenne: 0,8 mm
Dimension du bourgeon le cinquième jour											
Conc. 0,001 %	2,1	2,4	2,3	2,0	1,3	2,6	3,4	3,2	1,0	1,7	Moyenne: 2,2 mm
Témoin	1,3	1,4	1,7	1,0	1,6	1,3	1,2	1,3	1,8	0,6	Moyenne: 1,3 mm
Dimension du bourgeon le dixième jour											
Conc. 0,001 %	4,3	4,1	4,5	4,3	4,0	4,2	4,1	3,2	4,5	3,1	Moyenne: 4,0 mm
Témoin	2,6	2,4	2,3	3,2	1,9	4,0	2,0	2,2	2,0	1,5	Moyenne: 2,4 mm

2° Allongement de la nervure principale

Longueur de la nervure le premier jour											
	3,2	3,3	4,0	3,9	3,6	4,4	4,3	3,3	4,2	3,2	Moyenne: 3,7 mm
Longueur de la nervure le cinquième jour											
Conc. 0,001 %	5,6	4,3	5,2	5,8	3,0	5,1	5,0	3,9	4,8	6,3	Moyenne: 4,9 mm
Témoin	4,0	4,3	3,7	4,1	3,8	4,4	4,0	3,9	4,2	3,6	Moyenne: 4,0 mm
Longueur de la nervure le dixième jour											
Conc. 0,001 %	7,1	6,2	6,0	6,1	5,8	6,3	5,0	7,2	6,2	6,3	Moyenne: 6,2 mm
Témoin	4,6	4,5	5,2	5,0	4,7	3,3	4,6	4,4	4,2	4,8	Moyenne: 4,5 mm
Longueur de la nervure le vingtième jour											
Conc. 0,001 %	15,0	15,2	15,1	13,9	14,8	16,0	15,0	15,2	15,1	17,3	Moyenne: 15,3 mm
Témoin	10,1	10,2	10,3	10,3	10,0	9,2	10,1	10,6	8,9		Moyenne: 9,0 mm

L'action de l' α -naphthacétylglycinate de K est compliquée, il semble cependant qu'il doit y avoir un maximum de croissance entre 0,005 et 0,001. Nous essayons les concentrations 0,006, 0,007, 0,008, 0,009. (Il est extrêmement difficile de réaliser de telles concentrations, nos résultats ne sont donc qu'approximatifs):

0,006 % Taille légèrement supérieure, en moyenne 3,5 mm pour 3,0 mm
0,007 % Taille nettement supérieure, en moyenne 4,5 mm pour 3,0 mm
0,008 % Taille nettement supérieure, en moyenne 4,5 mm pour 3,0 mm
0,009 % Taille légèrement supérieure, en moyenne 3,5 mm pour 3,0 mm
Pour des concentrations inférieures, la taille reste d'environ 3,0 mm

VI. – Conclusions

L' α -naphthacétylglycinate de K, administré à une concentration voisine de 0,001 % de substance active et stimule la croissance de *Salvinia natans* (L) All. Les témoins sont placés dans une solution de même p_H . Pour d'autres concentrations, on constate une diminution de la taille des diverses parties de la plante, et en particulier une variation des sporocarpes. La nervure principale de la feuille aquatique, sous l'action de ce produit, à la concentration indiquée, exagère sa croissance. Mais cette nervure joue le rôle d'une véritable racine aquatique. Une telle remarque permet d'interpréter l'action particulière de l' α -naphthacétylglycinate de K.

Laboratoire de botanique de l'Université de Lausanne, 4 septembre 1948.

P. E. PILET

Summary

Potassium- α -naphthacetylglycinate, administered in a concentration of approximately 0,001 % active sub-

stance, stimulates the growth of *Salvinia natans* L. The controls are placed in a solution of the same p_H . With other concentrations we notice a diminution in the size of the different parts of the plant, and particularly a variation of the sporocarps. The chief rib of the aquatic leaf, under the action of this product in the concen-

tration mentioned, increases its growth. But this rib plays the part of a real aquatic root.

This observation allows us to interpret the peculiar action of potassium- α -naphthacetylglycinate.

Oxydation du cholestérol

Activité biochimique des *Flavobacteria*

Sur les propriétés physiologiques des *Flavobacteria* et tout particulièrement sur leur pouvoir oxydant, l'un de nous a déjà fait paraître quelques notes¹. Ces travaux de même que ceux de ERCOLI² ont mis en évidence le pouvoir oxydant de *Flavobacterium dehydrogenans* sur les hydroxystérides qui sont transformés par lui en céto-dérivés correspondants.

¹ C. ARNAUDI, Zbl. Bakt., II. Abt. 105, 352 (1942); Exper. 2, 138 (1946); Schweiz. Z. Path. Bakt. 9, 607 (1946).

² A. ERCOLI, Hoppe Seylers Z. physiol. Chemie 270, 266 (1941).

Des recherches ultérieures¹ ont démontré que plusieurs souches de bactéries appartenant au genre *Flavobacterium* peuvent utiliser, par oxydation, des substances organiques diverses: glucides, polyalcools de même que des hydrocarbures et leurs dérivés.

En effet, ces bactéries peuvent se multiplier dans des solutions salines dont l'unique source de carbone est représentée par des glucides ou respectivement par de la glycérine, du toluolène, du xylol, de la paraffine, de l'acide benzoïque, de l'acide salicylique ou de l'acide phénique. Ce comportement laissait prévoir la possibilité d'une action directe de ces organismes sur le cholestérol. Dans ce but des expériences avaient été exécutées précédemment, mais avec un résultat négatif, par ARNAUDI et ERCOLI² en employant soit *Flavobacterium dehydrogenans*, soit *Bacterium steroidclasiunum*. Cette dernière espèce avait démontré une activité énergétique sur le déhydroandrosterone, dont la molécule en est profondément désagrégée.

En 1944, au cours d'une intéressante recherche sur la disparition de la cholestérine du sol, G. E. TURFITT³ a pu obtenir *in vitro* l'oxydation de la cholestérine en cholesténone, en employant une souche de *Proactinomyces* sp. qui serait, suivant l'opinion de cet auteur, confirmée par ses travaux ultérieurs⁴, l'unique microorganisme du sol capable d'opérer cette transformation.

Une série d'observations préliminaires, exécutée sur 16 souches de bactéries du genre *Flavobacterium* nous a permis de constater que trois entre elles pouvaient se multiplier par étapes, dans des milieux de culture minéraux ou le cholestérol constituait la source unique de carbone. L'une des trois, la souche Ar. 3 (identifiée par la suite avec *Flavobacterium maris HARRISON*⁵) possédait une capacité de multiplication très élevée; c'est pour cette raison que cette espèce a été employée au cours des recherches ultérieures.

Au cours d'une première série d'expériences, le microbe a été cultivé dans 10–15 cm³ de solution nutritive minérale additionnée de cholestérol, disposée en couche très mince présentant ainsi une large surface de contact à l'air. Du bout d'un temps variant entre 15 et 20 jours, on a recherché les cétones, en employant dans ce but la réaction de ZIMMERMANN⁶.

Parallèlement, on a procédé à des expériences de contrôle au cours desquelles la même recherche avait lieu sur le liquide de culture stérile, maintenu dans les mêmes conditions et pendant la même durée. Le résultat positif, obtenu plusieurs fois, c'est-à-dire: la constatation de la formation de corps cétoniques du cholestérol sous l'action de l'Ar. 3, nous a engagé à renouveler les essais avec des quantités plus fortes. Les essais ont été exécutés au moyen de ballons pourvus d'une cloison poreuse permettant l'aération. Le milieu de culture choisi avait la composition suivante: phosphate monopotassique 2,5 g; chlorure de calcium 0,1 g; sulfate de magnésium 0,3 g; chlorure de sodium 6 g; asparagine 3 g; H₂O distillée à 1000 cm³, $p_H = 6,5$. Le liquide était ensuite abondamment ensemencé avec la souche Ar. 3, provenant d'une culture sur gélose au cholestérol de 5–6 jours.

On amena la température du ballon à 25–26°C et après 24 heures de l'ensemencement, on commença à

oxygéner modérément. Après 3–4 jours il fut déjà possible de constater un développement assez intense du bactérium. Le liquide de culture avait l'aspect très trouble et présentait une coloration jaune orange intense due au pigment bactérien. C'est à ce moment que l'on ajouta le cholestérol. Il avait été préparé au préalable en suspension colloïdale, en égouttant dans de l'eau distillée chaude une solution acétonique de cholestérol. Avant d'employer la suspension, c'est-à-dire avant de l'ajouter au milieu de culture, on éloigna tout l'acétone et on contrôla sa disparition. La concentration du cholestérol utilisé dans cette réaction, varie, suivant les essais de 0,5 à 2 par 1000.

L'oxygénation a été poursuivie pendant 15 à 25 jours, d'après les modalités d'expérience. Le matériel était ensuite filtré avec du papier couvert d'une mince couche de CaCO₃¹; on desséchait à 37–40°C et on continuait l'extraction en Soxhlet pendant 8–10 heures.

Une fois l'éther évaporé, le matériel brut obtenu fut soumis au réactif de GIRARD², qui permet de séparer le cholestérol résiduel des produits cétoniques d'oxydation éventuellement formés. Comme on le voit dans la description des expériences, on a pu identifier seulement le cholesténone, qui s'est produit pendant l'oxydation du cholestérol en pourcentages variables.

On a observé en général que l'extraction par l'éther met en solution aussi les produits de lyse et le pigment des microorganismes; au cours de la séparation par le réactif de GIRARD, ces produits passent en grande partie dans la fraction non cétonique, tandis qu'une petite fraction vient à se trouver dans la portion cétonique, sous forme d'huile de couleur jaune-rougeâtre, qui rend difficile la cristallisation du produit qu'il accompagne, surtout lorsqu'il s'agit de petites quantités.

1^{re} expérience

On porte dans un ballon à cloison poreuse 500 cm³ du liquide de culture préparé avec une double quantité de sels et on l'ensemencé abondamment avec la souche Ar. 3 (provenant de plaques de gélose-cholestérine). On prépare à part une suspension de cholestérine avec 500 cm³ de H₂O stérile à 80°C, en introduisant en petites portions une solution acétonique de la substance. La troisième partie de cette suspension est ajoutée tout de suite au petit ballon à cloison poreuse, que l'on met dans un bain thermostatique à 26°C. 24 heures après, on commence à introduire l'oxygène et cet apport doit continuer pendant toute la durée de l'expérience. A intervalles de 8 jours, on ajoute la cholestérine restante en deux portions alternées. Au bout de 23 jours, on filtre le liquide de culture avec du papier couvert d'une mince couche de CaCO₃; on dessèche à 37–40°C et on extrait avec de l'éther en Soxhlet pendant 8–10 heures.

Une fois l'éther évaporé, on obtient 770 mg de résidu que l'on traite avec 0,75 g du réactif P de GIRARD, 15 cm³ d'alcool éthylique absolu et 1,5 g d'acide acétique pur. On réchauffe pendant à peu près une heure. Après refroidissement, on verse le tout dans 48 cm³ de H₂O contenant 22,5 cm³ de NaOH N (quantité qui suffit à neutraliser les 9/10 de l'acide acétique présent) et 30 g de glace. On vérifie que la solution ne rend pas bleu l'indicateur au bleu de bromthymol et on extrait à trois reprises avec de l'éther. La fraction étherée, après lavage avec de l'eau, desséchement sur Na₂SO₄ anhydre et évaporation du dissolvant, donne 573 mg de fraction non cétonique. A la solution aqueuse résiduelle, on ajoute de l'HCl jusqu'à réaction nettement acide au rouge de Congo. On laisse reposer pendant à peu près une heure et on répète l'extraction avec de l'éther, jusqu'à épuisement. La fraction étherée donne – après lavage avec de la soude diluée, de l'eau, desséchement sur Na₂SO₄ anhydre et évaporation du dissolvant – un résidu cétonique de 256 mg, constitué par de longs cristaux jaunâtres, accompagnés d'une petite quantité d'une huile jaune rougeâtre.

¹ Vu le peu de solubilité, soit du produit de base, soit de celui des produits éventuellement obtenus, le traitement du liquide résultant de la filtration a eu lieu seulement lorsque c'était nécessaire.

² A. GIRARD et G. SANDULESCO, *Helv. chim. acta* 19, 1095 (1936).

¹ C. ARNAUDI et C. COLLA, *Soc. it. Biol. sper.*, Séance du 21 novembre 1944.

² C. ARNAUDI et A. ERCOLI, *Boll. Ist. Sier. milanese* 20, 137 (1941).

³ G. E. TURFITT, *Bioch. J.* 38, 692 (1944).

⁴ G. E. TURFITT, *J. Bact.* 54, 557 (1947); *Bioch. J.* 42, 376 (1948).

⁵ J. HARRISON, *Canadian J. Researches* 1, 232 (1929).

⁶ W. ZIMMERMANN, *Klin. Wschr.* 17, 1103 (1938).

2^e expérience

Culture par agrandissement. Souche Ar. 3. Liquide de culture à double concentration de sels nutritifs. Concentration de la cholestérine: 2 par 1000. Volume final = 4900 cm³. Durée de l'expérience: 18 jours. Substance totale recueillie = 9,071 g. Portion cétonique = 1,239 g (rend. 13,64%). Le produit recristallisé de l'alcool méthylique-acétone (3:2) donne p. f. = 80–81°C qui n'est pas abaissé par le mélange avec le Δ^4 cholesténone.

3^e expérience

Culture par agrandissement. Souche Ar. 3. Liquide de culture à double concentration de sels nutritifs. Concentration de la cholestérine: 0,625 par 1000. Volume final = 4000 cm³. Durée de l'expérience: 1 mois. Substance totale recueillie = 2,141 g. Portion cétonique = 0,236 g (rend. 11,02%). Le produit recristallisé de l'alcool méthylique-acétone (3:2) donne p. f. = 80°C en mélange.

Il résulte de ces observations que le pouvoir oxydant des microorganismes appartenant au genre *Flavobacterium* a réellement une extension remarquable, puisqu'il agit même sur des substances qui, comme le cholestérol, présentent une grande résistance aux attaques des microorganismes et des enzymes. Il est donc tout à fait justifié de poursuivre et d'approfondir les expériences entreprises avec ce bacille.

CARLO ARNAUDI et CESARINA COLLA

Institut de microbiologie générale, agricole et technique de l'Université de Milan, le 23 septembre 1948.

Summary

Continuing his experiences upon the oxidative activities of organisms belonging to genus *Flavobacterium*, the author reports the conditions in which *Flavobacterium maris* effects the oxidation of cholesterol to cholestenone. This transformation is obtained within 20 days with yields which vary from 11 to 13%.

On the Hemagglutinins of Beans and of Influenza Virus

We have extracted the hemagglutinin contained in the seeds of *Papilionaceae*¹ in the form of a substance soluble in organic solvents, and have applied essentially the same method to the extraction of the hemagglutinin of influenza virus². The tests were made by SALK's method³.

The vegetable hemagglutinin was extracted by soaking and grinding commercial dried beans in water, precipitating at p_H 5.0 with an equal volume of ethanol, and treating the precipitate with iso-propanol. After thorough stirring, the mixture was centrifuged, and the resulting water-clear supernatant found to have hemagglutinating activity in high titer. The solution could be dried and the active material redissolved in organic solvents without loss.

With influenza virus the method was as follows: To 50 ml of infected allantoic fluid was added 1.25 ml of *N* acetic acid, which lowered the p_H to 5.0. To this was

then added 50 ml of ethanol and the mixture was allowed to stand some thirty minutes until clear flocculation occurred. The precipitate was collected by centrifugation, the supernatant discarded, and the tubes allowed to drain. The precipitate was then treated with 5 ml of iso-propanol. The water-clear supernatant, obtained after stirring and centrifugating, contained the hemagglutinin. As with bean hemagglutinin, the solution could be dried and the active material redissolved in organic solvents. The method was equally successful with virus purified by ultracentrifugation, whereas normal allantoic fluid yielded a hardly visible precipitate and no agglutinin.

The *apparent* yield of the procedure was in general much higher than would have been expected from the original, suggesting that red cells were much more susceptible to the agglutinin in finely dispersed suspension than to the same substance attached to particles (whether virus or ground seeds), so that the actual percentage of hemagglutinin removed remained unknown. Both bean and virus purified hemagglutinins proved extremely sensitive to traces of normal serum. Normal, as well as group A immune ferret serum, in dilution of 1:20,000, still caused appreciable inhibition of group A virus extracted hemagglutinin.

The purified hemagglutinins could be removed from solution by adsorption on red cells, but the amount of red cells needed was considerably larger than that required for the adsorption of virus under the same conditions. Red cells from which virus had been eluted, and which had become, as shown by HIRST, unable to adsorb virus, gave only suggestive evidence of being less able to adsorb a small amount of extract. Cells agglutinated by an excess of virus extract could be returned to their native state simply by heating to 45°C for a few minutes.

These facts show that the hemagglutinins of *Papilionaceae* and of influenza virus are not proteins, and suggest that the two substances are of similar nature. According to BURNET and collaborators¹ the hemagglutinins of vaccinia and of ectromelia virus are phospholipidic complexes.

J. J. BOURDILLON

From the Division of Laboratories and Research, New York State Department of Health, Albany, November 30, 1948.

Résumé

On a obtenu l'hémagglutinine des semences de papilionacées et celle du virus de l'influenza en solution dans les solvants organiques, par essentiellement la même méthode d'extraction. Ces deux substances semblent être apparentées.

¹ F. M. BURNET, *Nature* 158, 119 (1946). – F. M. BURNET and W. C. BOAKE, *J. Immunol.* 53, 1 (1946). – F. M. BURNET and J. D. STONE, *Australian J. Exp. Biol.* 24, 1 (1946). – J. D. STONE, *Australian J. Exp. Biol.* 24, 191 (1946); 24, 197 (1946).

¹ K. LANDSTEINER and H. RAUBITSCHER, *Centralbl. Bakt. Orig.* 45, 660 (1908). – O. WIENHAUS, *Biochem. Z.* 18, 228 (1909). – E. C. SCHNEIDER, *J. Biol. Chem.* 11, 47 (1912). – M. EISLER and L. PORTHEIM, *Z. Immunitäts. ref.* 47, 59 (1926). – K. LANDSTEINER, *The specificity of serological reactions*, rev. ed. (Cambridge, Harvard University Press, 1945), p. 5.

² G. K. HIRST, *Science* 94, 22 (1941); *idem.* *J. Exp. Med.* 75, 49 (1942). – L. McCLELLAND and R. HARE, *Canad. Pub. Health J.* 32, 530 (1941). – G. K. HIRST, *J. Exp. Med.* 76, 195 (1942).

³ J. E. SALK, *J. Immunol.* 49, 87 (1944).

Un nuovo metodo specifico di determinazione della attività antianemico pernicioso

L'unica prova specifica e decisiva dell'azione anti-perniciosa di una sostanza è data dalla sua capacità di avviare l'emopoiesi megaloblastica verso la normoblastosi; manca però sino ad oggi un metodo fondato su tale capacità; che dia perciò garanzie di specificità, se si escludono le prove sull'ammalato di anemia perniciosa.

La mancanza di tale «test» ha rappresentato sempre una delle maggiori difficoltà per lo studio del principio antianemico¹.

In questa nota comunico i primi risultati di un nuovo metodo fondato sulla misura della spinta verso la normoblastosi che si induce nel sangue circolante di embrione di pollo trattato con sostanze dotate di azione antianemica pernicioso. Questo metodo oltre ad avere il vantaggio di essere facilmente attuabile in laboratorio anche per esperienze in serie, mi sembra strettamente specifico perché in esso si impiega come substrato una particolare cultura pura di megaloblasti.

Tecnica

Un certo numero di uova di pollo (p. es. 24) gallate, fresche vengono divise in quattro gruppi: un gruppo serve da controllo, gli altri tre per saggiare l'attività della sostanza in esame a diluizione diversa.

Nelle uova di controllo si inietta con tecnica adatta 0,1 cm³ di soluzione fisiologica sterile; in ciascun uovo degli altri tre gruppi si inietta lo stesso volume della sostanza in esame a diluizioni varie. Tutte queste manipolazioni vengono eseguite con le massime cautele della asepsi. Si chiudono i fori praticati nelle uova con paraffina o collodio sterili e si lasciano riposare le uova in luogo fresco per 5-6 ore in modo che la sostanza diffonda; indi vengono messe in incubatrice a 39° ed ivi lasciate fino allo scadere della 60^a ora.

A questo stadio (2 giorni e mezzo d'incubazione) non dovrebbero esistere normoblasti; infatti gli AA. (4-5) che si sono occupati di questo argomento concordemente ammettono che alla terza, quarta giornata compaiono le prime cellule della seconda generazione o generazione emoglobinica (normoblasti). Ho invece constatato nel 2,5% dei casi la presenza a questo stadio d'incubazione (60 ore) di normoblasti in percentuale dal 5 al 15%, osservazione di cui bisogna tenere conto nella valutazione dei dati sperimentali ottenuti.

Alla 60^a ora di incubazione si aprono con tecnica adeguata le uova e dal cuore dell'embrione con pipette capillari sottilissime si aspira il sangue e lo si striscia avendo avvertenza di fare seccare gli strisci immediatamente per impedire la emolisi delle cellule.

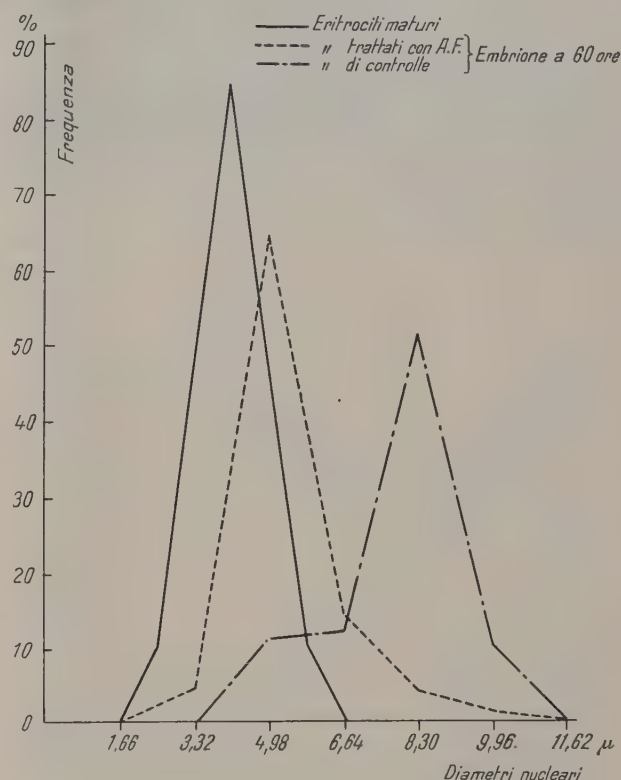
È necessario, durante la lettura del preparato, debitamente colorato, tenere presenti le comuni avvertenze per la rilevazione statistica dei dati, poiché lo striscio, per quanto eseguito con tecnica corretta, presenta sempre differenze di densità degli elementi nei vari punti del vetrino. Ad ogni modo, la lettura, se sarà eseguita correttamente, darà una rappresentazione finale delle distribuzioni assai vicina alla reale. Il numero minimo di cellule da prendere in considerazione è di 500 per ogni vetrino.

Sugli strisci di sangue colorati col metodo May Grunwald-Giemsa si possono calcolare sia le percentuali dei vari tipi degli elementi ematici presenti, sia misurarne le dimensioni. Ora, il rilievo quantitativo in base ai caratteri morfologici delle cellule ematiche, non è facile in queste condizioni sperimentali perché sotto lo stimolo delle sostanze antianemiche compaiono cellule a caratteri morfologici intermedi tra il megaloblasto ed il normoblasto con tali sfumature di passaggio da rendere difficile una classificazione ed una identificazione esatta.

Infatti il trattamento con acido folico o con estratto epatico provoca nell'embrione una riduzione dei diametri cellulari dei megaloblasti e l'avvicinamento alla normoblastosi degli elementi circolanti che si avvicinano

per l'aspetto morfologico e per dimensioni agli elementi maturi del pollo adulto¹.

Poiché però senza sensibili variazioni nei risultati, si può ricorrere alla misura delle dimensioni cellulari; con un micrometro oculare tarato, ho determinato in precedenza le variazioni delle dimensioni delle cellule ematiche del pollo adulto normale su un grande numero di cellule di differenti animali.



Graf. No 1.

Le dimensioni medie degli eritrociti di pollo adulto di razza Rodhe Island (razza usata in tutti gli esperimenti) sono assai costanti e corrispondono ai seguenti dati:

nucleo: dimensioni medie $\mu \cdot 4,15 \pm 0,83$,
diametro citoplasmatico massimo $\mu \cdot 11,28 \pm 0,281$,
diametro citoplasmatico minimo $\mu \cdot 6,516 \pm 1,095$.

Delle varie dimensioni quella che in maniera rapida ci dà un sicuro criterio per giudicare lo stato di maturazione di un elemento ematico nel pollo, è la misura delle dimensioni nucleari tanto che se le dimensioni del nucleo della cellula esaminata sono comprese tra 4,98 e 3,32 μ si può con sufficiente sicurezza affermare che ci si trova di fronte ad un normoblasto.

Riportiamo nella graf. N° 1 le variazioni delle frequenze delle dimensioni nucleari di un campione di sangue di embrione di pollo, alla 60^a ora di incubazione, di controllo, confrontate con quelle di un embrione della stessa epoca di incubazione trattato con 30 γ di acido folico. È pure riportata come riferimento la distribuzione delle frequenze delle dimensioni nucleari di eritrociti di pollo adulto.

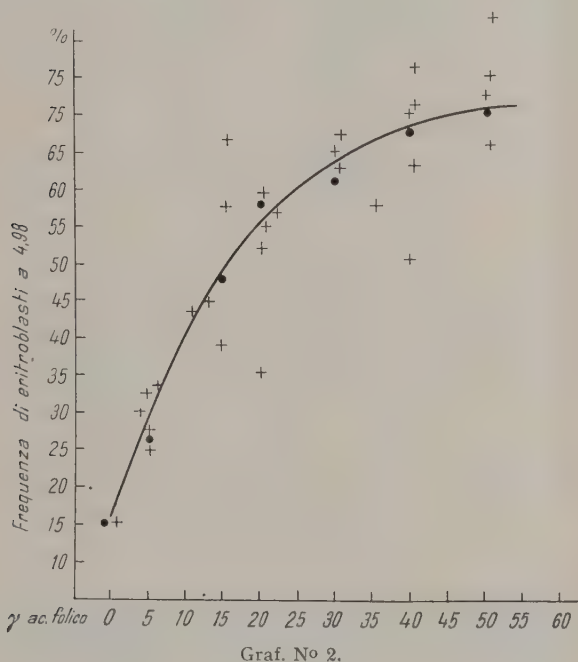
È agevole notare le differenze di dimensioni nei vari casi. La misura media nucleare dei megaloblasti è di

¹ G. ASTALDI e M. BALDINI, *Il farmaco* (Pavia 1948), Monografia.

¹ G. C. PERRI, *Boll. Soc. it. Biol. sper.* 24, 422 (1948); 24, 424 (1948). - E. STORTI, *Arch. Zool. it.* 31, 241 (1935). - A. FERRATA, *Le Emopatie* (Torino 1935).

8,30 μ negli embrioni di controllo, in quelli trattati con acido folico è di 4,98 μ .

Tra le dimensioni trovate sperimentalmente in un notevole numero di cellule trattate con sostanze dotate di proprietà antianemica (in particolare tra diametro massimo e diametro minimo, tra media dei diametri citoplasmatici e nucleari, in funzione di varie concentrazioni di acido folico) abbiamo potuto mettere in evidenza un legame analitico algebrico che dal grado e modo di deformazione dei diametri cellulari e nucleari permette di stabilire con buona approssimazione la misura della attività antianemica della sostanza usata. Questa relazione ancora in corso di elaborazione per la trattazione matematica definitiva ci consente già di costruire una curva empirica di taratura usando come sostanza standard una soluzione di acido folico a titolo noto, iniettato sotto forma di folato sodico a p_H 7,6-7,7, a varie concentrazioni.



Variando le concentrazioni di acido folico, variano pure le percentuali di normoblasti che si trovano nel sangue circolante di embrione di pollo trattato alla 60ª ora di incubazione. Per normoblasti ho considerato le cellule aventi diametri nucleari compresi tra 3,32 e 4,98 μ . Dai dati di molti esperimenti, riportando le percentuali di cellule di questo tipo sulle ordinate e sulle ascisse le quantità di acido folico si ottiene una curva del tipo riportato nella graf. N° 2.

Analogo è l'andamento della curva se al posto della percentuale delle cellule aventi le suddette dimensioni si pone la percentuale delle cellule aventi caratteristiche morfologiche di normoblasti.

È possibile con questa curva empirica determinare con buona approssimazione; facendo la media di almeno cinque esperimenti, la attività antianemica di una sostanza in esame.

Ho limitato la taratura al tratto compreso fra 1 e 50 γ perché al di là di questi limiti i valori sono molto incostanti.

È in corso di elaborazione una modificazione di questo metodo basata sulla trasformazione normoblastica del megaloblasto di embrione di pollo coltivato *in vitro*.

Questo metodo è assai delicato e preciso perché titola frazioni di acido folico, ma presenta particolari difficoltà per la facile emolisi di queste cellule embrionali sensibilissime a qualsiasi variazione osmotica.

G. C. PERRI

Istituto di chimica biologica dell'Università di Pavia, il 10 ottobre 1948.

Summary

In the early stages of development chick embryo's blood-cells are megaloblasts. As the author has demonstrated previously, folic acid and hepatic extracts, when injected into fecundated hen's eggs, are able, under certain experimental conditions, to cause a transformation of megaloblastic cells into normoblasts, the author proposes to use this phenomenon as a new test for antianæmic activity.

There is a mathematical-algebraic relation between percentage of normoblasts present in chick-embryo blood (at 60 h of incubation, treated with antianæmic substance) and the concentration of folic acid or hepatic extract, which allows the activity of antianæmic substance to be expressed numerically.

The empirical standard curve of the quantitative relations between percentage of normoblasts found and concentrations of folic acid is reported.

The author finds that it is preferable to calculate the intensity of antianæmic activity from reduction in diameter of the cellular nucleus of chick-embryo blood-cells rather than from their morphological aspect.

Under these experimental conditions many cells are present whose morphological aspect is intermediate between normo and megaloblasts, and therefore classification is uncertain and difficult, while the cytometric values of nuclear diameters are clearly reduced to normoblast values.

The standard curve is not substantially modified if the values of cells having a 4.98 micron nuclear diameter are substituted to the percentage of cells having normoblasts' morphological character.

Comparative Studies on the Coagulation Process with Heparin and Sea-Urchin Fertilizin

In the course of studies on the jelly coat of the sea-urchin egg, attention was drawn to the analogies in chemical composition of this structure and heparin, the natural inhibitor of blood coagulation. The jelly coat contains fertilizin¹, which is considered essential for the fertilization of the sea-urchin egg. According to TYLER² the jelly coat substance and fertilizin are even identical. RUNNSTRÖM³ endows fertilizin with antienzymatic properties in the process of fertilization membrane development, which he compares with blood coagulation.

A comparison was therefore made between the action of dissolved jelly coat substance and of heparin on the coagulation of pig-blood plasma⁴.

A diluted solution of heparin (Vitrum) (0.250 mg p. ml) and jelly coat solution of *Echinus esculentus* L. (1.050 mg p. ml) were subjected to (1) dialysis in a cellophane tube against distilled water, (2) heating in a water-bath for 90 minutes at 100°C, (3) oxidation with about

¹ E. VASSEUR and B. HAGSTRÖM, Ark. Zool. 37 A, No. 17 (1946).

² A. TYLER, Western J. Surg., Obstet., Gynecol. 50, 126 (1942).

³ J. RUNNSTRÖM, Proc. VI. Int. Congr. Exptl. Cytol., in press (Stockholm 1947).

⁴ J. H. FERGUSON, Ann. N.Y. Acad. Sci. 49, 486 (1948).

0.04 M NaIO₄ in a water-bath for 1,000 minutes at 50°C, (4) hydrolysis with about 0.5 N HCl for 90 minutes at 100°C, (5) and (6) digestion with 0.01 p.c. crystalline trypsin solution for 60 minutes at 25°C, *t_H* 8.50, (6) followed by heating in a water-bath for 60 minutes at 100°C. After this treatment the samples (2–6) were dialysed against distilled water. The effect of these preparations and of the untreated solutions (0) on the coagulation process is summarized in the figures.

Dialysis had a somewhat diminishing effect, heating and tryptic digestion had no effect, whereas periodate oxidation and acid hydrolysis decreased or destroyed the impeding effect on blood clotting by both heparin and the jelly-coat substance. These studies demonstrate that the jelly-coat substance exerts an antithrombic action which, however, is about twenty times weaker than that of heparin. An inhibitory effect on blood coagulation is

chromatic staining with toluidine blue. It is interesting to note that the agglutinating power of the jelly-coat solution of *Echinus esculentus* is only feebly affected by heating and by tryptic digestion, but is not resistant against periodate oxidation and acid hydrolysis.

J. IMMERS and E. VASSEUR

Wenner-Gren's Institute for Experimental Biology,
University of Stockholm, Sweden, August 16, 1948.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Gallerthüllensubstanz des Seeigelees, die vielleicht mit Fertilizin identisch ist, jedenfalls aber dieses enthält, wie Heparin auf die Koagula-

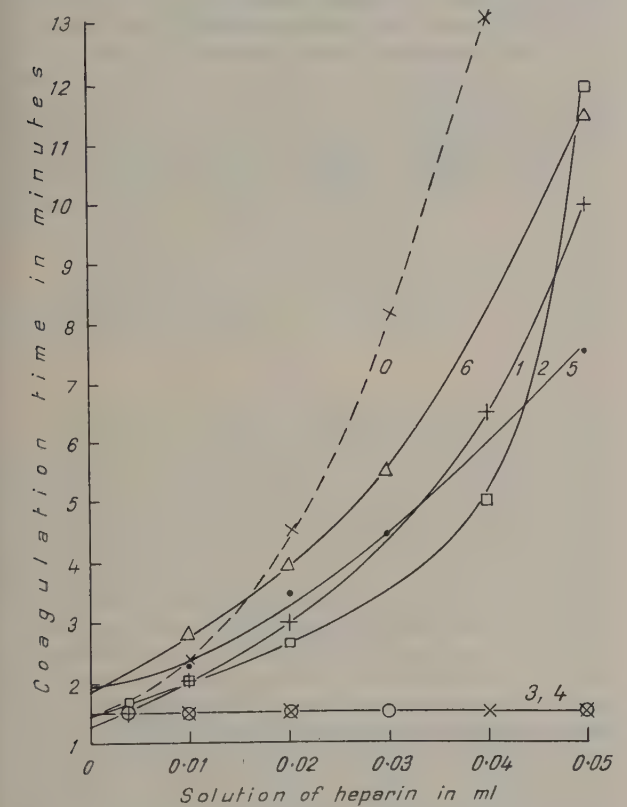


Fig. 1 a. – Influence of heparin (Vitrum) solution (0.250 mg p. ml) on the coagulation of citrated pig plasma.

- 0 x — x untreated solution
- 1 + — + dialysed
- 2 □ — □ heated and dialysed
- 3 x — x oxidized and dialysed
- 4 ○ — ○ hydrolysed and dialysed
- 5 • — • digested and dialysed
- 6 △ — △ digested, heated, and dialysed

also obtained with jelly-coat solutions from other sea-urchin species.

The chemical composition of the jelly-coat substance is indeed rather similar to heparin. With a refined modification of the orcinol reaction of SÖRENSEN and HAUGAARD the polysaccharide nature¹ has been confirmed. Sulphate determinations bear evidence that the acid groups¹ depend on ester-linked sulphuric acid (cf. VASSEUR²). The jelly coat *in situ* presents a typical meta-

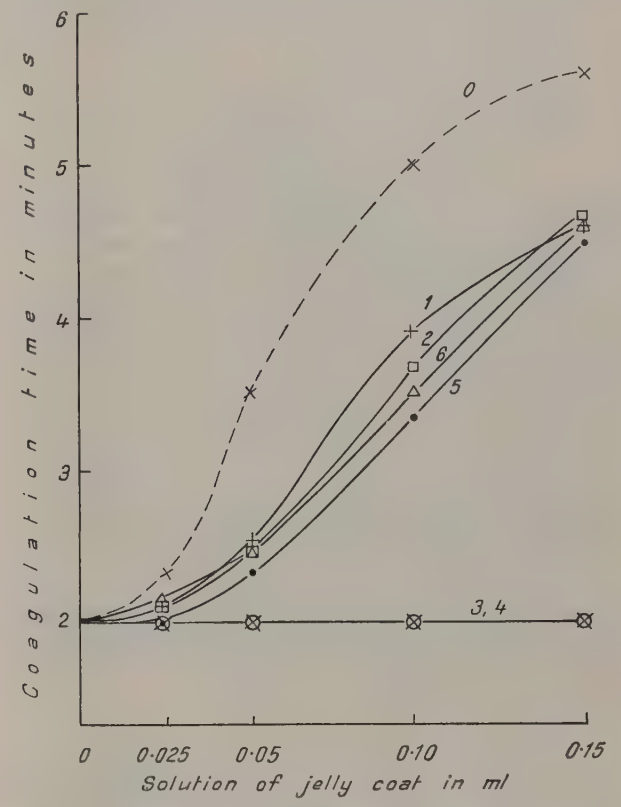


Fig. 1 b. – Influence of jelly-coat solution of *Echinus esculentus* L. (1.050 mg p. ml) on the coagulation of citrated pig plasma.

tion des Blutes hemmend wirkt. Diese Wirkung wird durch Perjodatoxydation sowie durch saure Hydrolyse zerstört, nicht aber durch Erhitzung oder tryptische Spaltung.

Über die Nachweisbarkeit des Äthylesters
der 3,3'-Dicumarinylessigsäure und des
Dicumarols im menschlichen Blut

Eine Erschwerung der Dicumarolbehandlung ist die lange Wirkungsdauer einer einmal gegebenen Dosis. Versuche, die Gründe dieser längeren Wirkungsweise näher zu analysieren, sind uns bisher nicht bekanntgeworden.

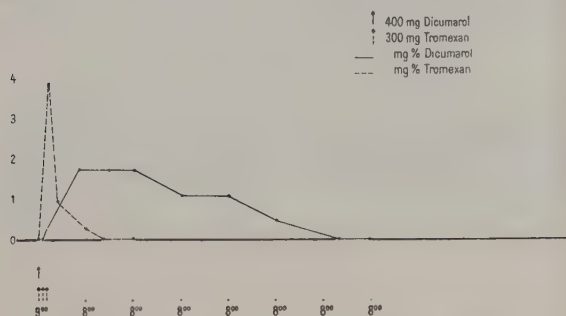
Die Einführung von Dicumarolderivaten mit wesentlich kürzerer Wirkungsdauer in die Therapie hat diese Frage in den Vordergrund gestellt. Insbesondere wäre es interessant, die Ursachen dieses unterschiedlichen Verhaltens der Derivate zu erfahren.

¹ J. RUNNSTRÖM, A. TISELIUS, and E. VASSEUR, Ark. Kemi Mineral., Geol. 15 A, No. 16 (1942).

² E. VASSEUR, Ark. Kemi, Mineral. Geol. 25 B, No. 6 (1947).

Im Tierversuch konnte auf Grund einer neuen Analysenmethode¹, welche erlaubt, den Blutspiegel von Dicumarolderivaten im Blut zu messen, gezeigt werden, daß Dicumarol sehr viel länger im Blut nachweisbar bleibt als sein flüchtiger wirkendes Derivat, der

Tromexan- und Dicumarolspiegel beim Menschen nach einmaliger Dosis

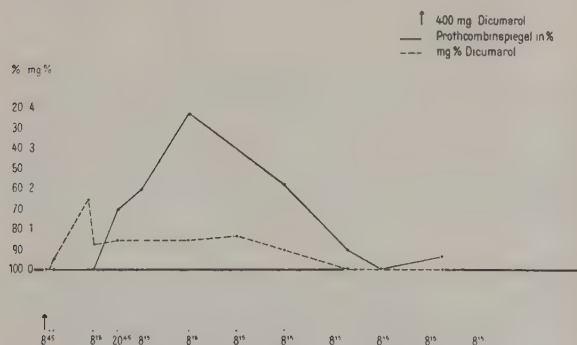


Kurve I: Dicumarol- und Tromexanblutspiegel nach einmaliger Dosis.

Äthylester der 3,3'-Dicumarinylessigsäure (Tromexan). Auch beim Menschen bestätigte sich das rasche Verschwinden des letzteren nach einmaliger Dosis.

Bezüglich Dicumarol und wiederholter Tromexandosen sind solche Untersuchungen am Menschen noch nicht unternommen worden. In der obigen Kurve I sind am Menschen eine einmalige wirksame Dosis von Tromexan (900 mg) und Dicumarol (400 mg) verglichen worden. Der Tromexanspiegel steigt rasch an, um alsbald wieder abzufallen. Das Medikament ist bereits nach 36 Stunden nicht mehr im Blut zu finden. Anders Dicumarol: es ist nach einer einzigen Dosis von 400 mg noch nach 5 Tagen im Blut nachweisbar. Hier dürfte ein Schlüssel zur Erklärung seiner protrahierten Wirkung liegen und zugleich für die Erfahrung, daß Bluttransfusionen bei dicumarolbedingter Prothrombinsenkung oft nur einen vorübergehenden Effekt haben und daß nach Verbrauch des zugeführten Prothrombins Dicumarol weiterwirkt.

W-B, M.



Kurve II: Dicumarolblutspiegel und Prothrombinspiegel nach einmaliger Dosis.

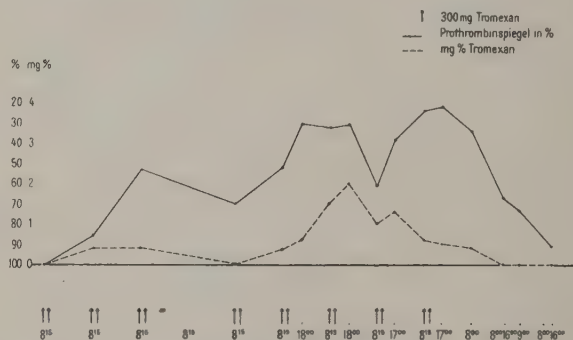
Kurve II zeigt hinsichtlich des Dicumarolspiegels, ebenfalls nach einer einzigen Dosis von 400 mg, die gleichen Verhältnisse; zugleich ist der Prothrombinspiegel mit eingetragen; seine Senkung kann naturgemäß erst dann eintreten, wenn das Medikament resor-

biert worden ist und seine Wirksamkeit in der Leber entfalten kann. Die Prothrombinverminderung tritt erst in Erscheinung, nachdem in der Leber die Prothrombinsynthese blockiert wurde und das noch im Kreislauf vorhandene Prothrombin «aufgebraucht» worden ist. Interessant ist die Beobachtung, daß bei sinkendem Dicumarolspiegel offenbar die Prothrombinsynthese wieder in Gang kommt. Die Normalwerte sind hier 24 Stunden, in anderen Fällen etwa 48 Stunden nach dem Verschwinden des Dicumarols aus dem Blute, wieder erreicht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Tromexan. Hier verschwindet das Medikament jedoch viel schneller. Es verschwindet so rasch, daß es bei der Untersuchung 24 Stunden nach der letzten Gabe, nicht mehr immer, zumindest nicht bei seinen Maximalwerten, zu erfassen ist. Durch zusätzliche Abendkontrollen bei morgendlicher Dosierung gelingt diese Erfassung besser.

Kurve III zeigt eine Abhängigkeit des Prothrombinspiegels vom Tromexanblutspiegel. Aus dieser Kurve sind zwei Befunde ersichtlich: einmal ist bei fortlaufender Dosierung das Medikament im Gegensatz zu Dicumarol 48 Stunden nach der letzten Dosis aus dem

W-J, F.



Kurve III: Tromexanblutspiegel und Prothrombinspiegel nach wiederholter Dosierung.

Blute verschwunden und zum anderen kommt es nach Absetzen beim Zurückgehen des Medikamentenblutspiegels zu einer Steigerung der Prothrombinaktivität. Die Norm ist hier, etwa 48 Stunden, nachdem Tromexan nicht mehr nachweisbar ist, wieder erreicht. Die Leber braucht eine gewisse Zeit, bis sie nach Abklingen der Prothrombinsynthesehemmung Prothrombin in nachweisbaren Mengen nachliefern kann. Die Inaktivierungsverhältnisse beim Tromexan sind ungleich günstiger als beim Dicumarol, die Analyse erfaßt nicht nur das Tromexan selbst, sondern auch noch bereits praktisch unwirksame Abbaustufen.

Unsere Untersuchungen basieren auf insgesamt 26 Fällen. Ein sicherer Schluß aus der Höhe des Tromexan- oder Dicumarolblutspiegels auf die Prothrombinsenkung kann nicht gezogen werden. Jedoch geht der Wiederanstieg des Prothrombinspiegels nach Absetzen der Medikamente mit dem Maß des Verschwindens derselben aus dem Blut parallel, wenn auch die Norm erst 1–2 Tage nach dem Verschwinden wieder erreicht wird. Es scheint, als ob zur Wirkungsentfaltung von Dicumarol bzw. Tromexan diese in einer gewissen Konzentration im Blut vorhanden sein müssen und daß die Leber nach Unterschreiten dieser Konzentration ihre prothrombinbildenden Funktionen wieder aufnehmen kann. Wir haben auch beobachtet, daß der Prothrombinspiegel selbst beim Vorhandensein kleiner Tromexan-

¹ R. PULVER und K. N. v. KAULLA, Schweiz. med. Wschr. 78, 956 (1948).

mengen im Blut normal werden kann. Die Leber besitzt eine unterschiedliche Empfindlichkeit gegenüber diesen Medikamenten.

Über das Wesen dieses Inaktivierungsmechanismus selbst kann auf Grund unserer Versuche noch keine Aussage gemacht werden. Interessant wäre das Verhalten des Prothrombinspiegels zum Medikamentblutspiegel bei Vorliegen erwiesener Funktionsstörungen der Leber. Unser Material stammt von Wöchnerinnen und frisch gynäkologisch Operierten. Es ist noch zu klein, um bindende Schlüsse zu erlauben. Es geht aber daraus die lange Verweildauer des Dicumarols im Blut und die kürzere Verweildauer des Tromexans hervor, und es zeigt sich, daß ein Sinken des Tromexan- bzw. Dicumarolspiegels nach Absetzen der Medikation von einem Wiederanstieg der Prothrombinwerte begleitet ist. Es bestehen individuelle Schwankungen. Es kann daher – bei allem Vorbehalt – geschlossen werden, daß für die Dauer der Hemmung der Prothrombinbildung in der Leber (beim Lebergesunden) eine gewisse Konzentration von Dicumarol bzw. seinen Derivaten im Blut vorhanden sein muß. Die Fortführung dieser Versuche wird weitere Erkenntnisse über den Wirkungsmechanismus dieser wichtigen Medikamente bringen.

C. V. GIANELLA und K. N. v. KAULLA

Frauenklinik des Kantonsspitals Luzern und Forschungsabteilung der Firma J. R. Geigy, AG., Basel, den 23. November 1948.

Summary

A new analytical method enables the content of Dicoumarol or Tromexan (ethyl ester of 3,3'-dicoumarinylacetic acid) in human blood to be followed. After a single dose, Dicoumarol can be traced in the blood for a longer period than Tromexan. No material amount of Tromexan remains in the blood for more than 36 hours after discontinuation of medication, even after repeated doses. In patients with intact liver functions, with both medicaments the prothrombin level of the blood increases as the Tromexan or Dicoumarol level decreases. Normal prothrombin levels in the blood are generally reached 1–2 days after discontinuation of the medicaments. It is thought that a certain concentration of these compounds must be present in the blood to ensure duration of action of both Dicoumarol or Tromexan.

Die Beeinflussung der Adenosintriphosphatase-aktivität des Herzmuskels durch verschiedene Substanzen

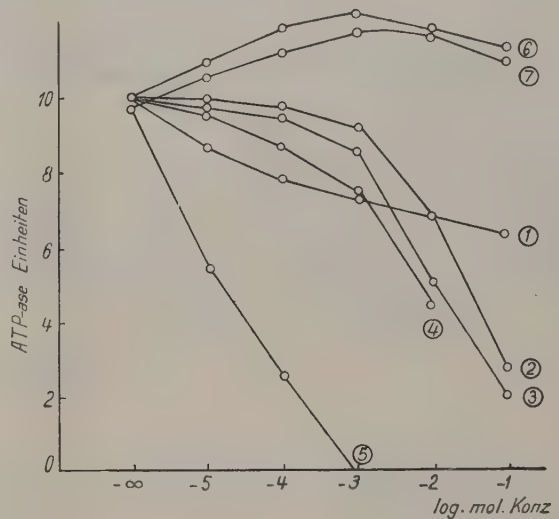
Der beim enzymatischen Abbau von ATP in ADP durch eine bestimmte Menge Herzmuskel pro Zeiteinheit freigesetzte anorganische P ergibt ein Maß für die Aktivität der ATP-ase. Als ATP-ase-Einheit definiert POTTER¹ die Menge ATP-ase, die 1 γ anorganischen P aus ATP in 15 Minuten bei 37° C abspaltet. Die Einheiten werden pro g Frischgewebe berechnet. Nach der Methodik von POTTER bestimmten wir im Herzmuskelhomogenisat der Ratte die Aktivität der ATP-ase nach Zusatz verschiedener pharmakologischer hochwirksamer Substanzen. Als ATP-Präparat diente uns das von der «Pharmaceutica Hungaria» freundlichst zur Verfügung gestellte Atriphos.

¹ K. P. DUBOIS und V. R. POTTER, J. Biol. Chem. 150 (1943).

Wir stellten fest, daß Natriumarseniat, Natrium-salicylat, Kaliumcyanid, Morphin, Azetylcholin, Pilocarpin, Adrenalin, Perkorten, Pikrotoxin die ATP-ase-Aktivität nicht beeinflussen. Chloralhydrat, Urethan, Natriumoxalat, Natriumfluorid, Kupfersulfat, Veratrin bewirkten dagegen eine deutliche Hemmung der ATP-ase (Abbildung). Diese Untersuchungen bestätigen somit bereits früher teilweise von POTTER und von SZENT-GYÖRGYI¹ erhobene Befunde.

Andererseits konnte mit zwei herzwirksamen Glykosiden, nämlich mit Strophosid und mit Digilanid eine regelmäßige, wenn auch geringgradige Steigerung der ATP-ase-Aktivität erzielt werden (Abbildung).

Klinisch kann bei Intoxikation durch eine der beschriebenen, die ATP-ase hemmenden Substanzen das Syndrom der sog. energetisch-dynamischen Herzinsuffizienz beobachtet werden.



Graphische Darstellung der ATP-ase-Beeinflussung durch verschiedene Substanzen.

1 Urethan, 2 Oxalat, 3 Fluorid, 4 Veratrin, 5 Kupfersulfat, 6 Strophosid, 7 Digilanid.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen stützt die Vermutung, daß die ATP-ase-Aktivität für die Kraft der Herzmuskelkontraktion von ausschlaggebender Bedeutung ist. Diese Vermutung gründet sich auf die neueren Theorien der Muskelkontraktion, nach welchen die Energie für die Muskelerelaxation (energiereichere Phase) einzig und allein vom von der ATP-ase-Aktivität gesteuerten Zerfall der Adenosintriphosphorsäure geliefert wird.

Die Steigerung der ATP-ase-Aktivität des Herzmuskels durch herzwirksame Glykoside andererseits gibt möglicherweise einen Hinweis auf den Wirkungsmechanismus dieser Substanzen bei der Herzinsuffizienz.

R. HEGGLIN, H. GRAUER und R. MÜNCHINGER

Medizinische Universitätsklinik Zürich, den 29. November 1948.

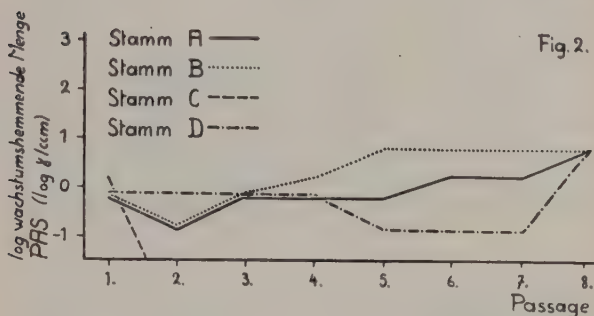
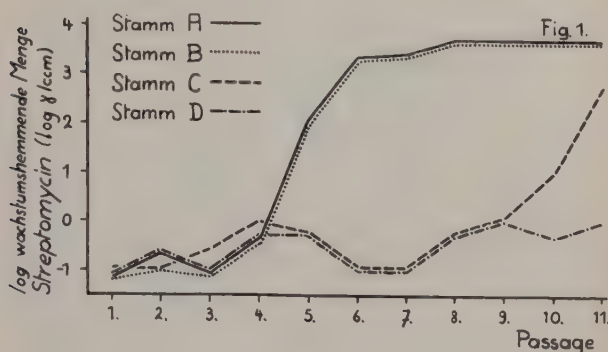
Summary

ATP-ase-activity of fresh cardiac muscle is decreased by substances which produce clinically the so-called energetic dynamic heart failure. On the other hand ATP-ase activity is increased by cardiac glycosids.

¹ SZENT-GYÖRGYI, Chemistry of Muscular contraction (Academic Press, New York, 1947).

Gibt es eine Gewöhnung an p-Amino-salicylsäure (PAS)?

Es wurde versucht, Tuberkelbazillen *in vitro* an PAS zu gewöhnen, wie dies bekanntlich mit Streptomycin möglich ist. In DUBOS-Nährlösung¹ wurden verschiedene frisch isolierte Stämme vom Typus humanus bei fallenden PAS-Konzentrationen (von 0,01 bis 0,000 000 01 molar) gezüchtet. Die Tuberkelbazillen aus der höchsten Konzentration, die noch gutes Wachstum gestattete, wurden jeweils nach 12 Tagen zum Beimpfen einer neuen gleichen Versuchsreihe benützt. Zu Vergleichszwecken wurden parallel Gewöhnungsversuche mit Streptomycin durchgeführt. In Fig. 1 und 2 ist die Gewöhnung von je 4 Stämmen an PAS und Streptomycin im Verlaufe der verschiedenen Passagen graphisch dargestellt.



Gewöhnung von *Mycobacterium tuberculosis*, Typus humanus, an Streptomycin (Fig. 1) und PAS (Fig. 2).

Von den 4 verschiedenen Tb-Stämmen gewöhnten sich zwei (A und B) bereits nach 4 Passagen an das Streptomycin und benötigten zur Wachstumshemmung nach der achten Passage 5 mg pro cm³, gegen 0,08 γ bei der ersten.

Im Mittel der vier Stämme wirkte erst die 30 000fache anfänglich tuberkulostatische Dosis wachstumshemmend. An PAS erfolgte keine so starke Gewöhnung, im Gegenteil, ein Stamm (C) war bereits nach der zweiten Passage durch die PAS-Einwirkung so geschädigt worden, daß er nicht weiter gezüchtet werden konnte. Die drei übrigen Stämme benötigten nach der achten Passage zur Wachstumshemmung erst das Zehnfache der ursprünglich genügenden PAS-Konzentration. Eine eigentliche PAS-Resistenz konnte demnach bis jetzt nicht erzielt werden. Die Tatsache, daß die Gewöhnung an PAS, wenn sie überhaupt auftritt, viel

langsamer erfolgt als diejenige an Streptomycin, kann in der Praxis von großer Bedeutung sein. H. HURNI

Aus der wissenschaftlichen Forschungsabteilung der Dr. A. Wander AG., den 15. November 1948.

Summary

Tests *in vitro* with a number of strains of human type *Mycobacterium tuberculosis* have shown that they habituate much more to streptomycin than to PAS. Up-to-date no true PAS resistance could be obtained.

Über die Assimilierbarkeit von Glukoreduktion, seiner Paraaminobenzoesäureverbindung und von Paraaminobenzoesäure-N-Glukosid durch Hefe

O'MEARA, McNALLY und NELSON¹ haben darauf hingewiesen, daß *Bacillus coli* sowie *Streptococcus pyogenes* in schnellwachsenden Kulturen einen reduzierenden Stoff bilden, den die Autoren für Glukoreduktion hielten. Da diese Substanz schon in der Kälte eine Schiffsche Base mit PAB bildet, wurde angenommen, daß entweder Glukoreduktion oder diese Verbindung als Zwischenprodukt der Glukoseassimilation bei diesen Bakterien aufträte, während die sehr stabile entsprechende Verbindung von Glukoreduktion mit Sulfonamiden nicht assimiliert werden könne.

Es schien daher wünschenswert, die Assimilation dieser Stoffe sowie des von DANSI² dargestellten Paraaminobenzoesäure-N-Glukosids durch *Saccharomyces* zu untersuchen. Glukoreduktion wurde am medizinisch-chemischen Institut von H. BENDER nach der Methode von EULER und MARTIUS³ dargestellt und uns in dankenswerter Weise ebenso wie die PAB-Verbindungen zur Verfügung gestellt.

Die Assimilationsansätze waren folgende:

1. Hefeaufschwemmung 1:3 mit Phosphatpuffer von pH 7,5 = 1 cm³
2. Dazu kam
 - entweder 0,2 g Glukose
 - oder eine auf gleichen C-Gehalt berechnete Menge von Glukoreduktion,
 - oder Glukoreduktion in molaren Endkonzentrationen von 2⁻³ bis 2⁻⁷ und gleichzeitig 0,2 g Glukose,
 - oder PAB-Glukoreduktion, wobei der C-Gehalt des Glukoreduktion 0,2 g Glukose entsprach,
 - oder 0,2 g Glukose und PAB-Glukoreduktion in molaren Konzentrationen von 2⁻³ bis 2⁻⁷,
 - oder 0,2 g Glukose und PAB-Glukosid in den gleichen molaren Konzentrationen.
3. Phosphatpuffer bis zum Volumen von 5 cm³.

Die Ansätze wurden bei Zimmertemperatur 7 Stunden lang durchlüftet und zu Beginn sowie zu Ende des Versuchs der Glykogengehalt nach Pflüger bestimmt (Glukosebestimmung nach HAGEDORN-JENSEN).

Es zeigte sich, daß weder Glukoreduktion noch Glukoreduktion-PAB assimiliert wurden. Wir verzichteten daher auf Wiedergabe der Versuchsprotokolle. Dagegen war es, wie die Tabelle zeigt, auffällig, daß die Assimilation der Glukose durch Glukoreduktion und Glukose-PAB in molaren Konzentrationen von 2⁻³ bzw. 2⁻⁵ deutlich gehemmt wurde.

¹ R. A. Q. O'MEARA, P. A. McNALLY, H. G. NELSON, *Lancet*, Nov. 22, p. 747 (1947).

² E. DANSI, *Chem. Extr.* 42, 639 (1948).

³ H. v. EULER, C. MARTIUS, *Ann. Chem.* 505, 73 (1933).

¹ R. J. DUBOS, *Exper.* 3, 45 (1947).

Datum	Glykogen- ausgangswert	Endwert in Glukose	Endwert in Glukose und molares Glukoreduktion				
			2 ⁻³	2 ⁻⁴	2 ⁻⁵	2 ⁻⁶	2 ⁻⁷
6. 8.	40,8	117,0	44,0				
5. 8.	42,2	114,0	45,2				
3. 8.	38,0	97,6	34,4	30,0*	95,4	91,2	99,6
1. 8.	39,6	61,4	33,6	35,4*	70,2	85,3	
29. 7.	43,2	88,0	40,0	91,2	81,6	85,7	87,6
Endwert in Glukose und molare Glukose-PAB							
			2 ⁻³	2 ⁻⁴	2 ⁻⁵	2 ⁻⁶	2 ⁻⁷
4. 10.	20,4	33,6		15,0	17,4	25,0	33,6
9. 8.	56,8	133,8	54,0	67,2	108,6	130,0	138,0
28. 7.	36,6	63,6		36,6	58,2	62,0	58,0
27. 7.	27,0	74,4		30,2	31,0	70,4	73,6
22. 7.	58,2	93,0			55,8		

Alle Zahlen bedeuten Glykogen in mg/g Bäckerhefe.

* Die Ansätze standen über Nacht unter Zusatz von Glukoreduktion und wurden erst am nächsten Morgen mit Glukose und Puffer versetzt.

Die Glukoreduktion/PAB-Verbindung beeinflusste die Assimilation der Glukose in der angegebenen Konzentration nicht. Wurde zu den Ansätzen mit Glukoreduktion zu Beginn des Versuchs eine äquimolare Lösung von Sulfadiazin-Na zugesetzt, dann war die Glukoseassimilation ungehemmt.

H. KLUPP

Pharmakologisches Institut der Universität Wien,
den 20. November 1948.

Summary

Saccharomyces assimilates neither glucoreduktion nor its PAB-compound. Glucoreduktion and glucose-paraaminobenzoic acid-*N*-glucoside inhibit the glucose assimilation of yeast in suitable concentrations. The glucose-paraaminobenzoic acid compound is ineffective in this respect.

Nouveaux livres - Buchbesprechungen - Recensioni - Reviews

Künstliche neue Elemente

Vom Unwägbaren zum Wägbaren

Von OTTO HAHN. 50 S.

(Verlag Chemie, GmbH., Weinheim 1948)

Der Urheber der folgenschweren Entdeckung der Uranspaltung¹ behandelt in diesem Bändchen nach einer kurzen historischen Einleitung einzeln die chemischen Elemente, welche wegen ihrer Instabilität in der Natur nicht in wägbarer Menge vorkommen. Es sind dies in den Lücken des periodischen Systems das Technecium (Element 43), das Element 61, für das noch kein endgültiger Name gefunden wurde, das Astatine (Element 85) und das Francium (Element 87); ferner die Transurane, Neptunium (93), Plutonium (94), Americium (95) und Curium (96). Schon diese Aufzählung zeigt die Mannigfaltigkeit des Neuen, welche mit den Methoden der Kernphysik erschlossen worden ist. Sie wird durch die Tatsache, daß auch von den neuen Elementen meist zahlreiche Isotope bekannt sind, noch vermehrt. So bietet die Zusammenstellung alles Wissens über diese Stoffe, welche schon heute zum Teil kilogrammweise künstlich hergestellt werden können, einen imponierenden Fortschrittsbericht, und es ist ein besonderer Reiz der kleinen Schrift, aus erster Hand Einzelheiten der keineswegs geradlinig verlaufenen Entdeckungsgeschichte zu erfahren.

E. MIESCHER

¹ Vgl. Exper 4, 369 (1948).

Die Schweiz zur Rentierzeit

Kulturgeschichte der Rentierjäger am Ende der Eiszeit

Von H. G. BANDI. 217 Seiten, 16 Tafeln und ca. 50 Abbildungen im Text, eine Karte

(Verlag Huber & Co., Frauenfeld 1947) (Fr. 13.50)

Schon lange fehlte uns eine eingehende und zusammenfassende Darstellung der Rentier- oder Magdalénienzeit und ihrer Kultur in der Schweiz. Diese Lücke hat nun der junge Prähistoriker und Schüler HUGO OBERMAIERS in diesem fesselnden und gut dokumentierten Buche ausgefüllt. Dabei zieht er drei Informationsquellen heran. Die wichtigste ist das schweizerische Fundmaterial selbst, das in den letzten 114 Jahren aus Höhlen und Freilandstationen des schweizerischen Juras und Mittellandes bekanntgeworden ist. Die zweite Quelle ist die europäische Altsteinzeit und deren Chronologie. H. BREUIL unterteilte das europäische Magdalénien in sechs Unterstufen. BANDI weist nach, daß die schweizerischen Funde in die Untergruppen M 4 bis M 6, also in die zweite Hälfte des Magdalénien fallen. Die dritte Quelle ist ethnologischer Art, indem BANDI zwar nicht als Beweis, wohl aber als Analogieerscheinung und als Erklärung die Rentiereskimos Kanadas heranzieht. Durch diese Interpretation entwirft der Autor ein anschauliches Bild der Magdalénienwildbeuter nach Umwelt, Lebensform und Wirtschaft, nach der Art der Gerätschaften und Waffen, nach Kleidung und Nahrung, der Kunst und dem sozialen Leben, Kult und Magie. Im topographischen An-

hang gibt BANDI für jede der 32 Stationen eine kurze Charakteristik und die vollständige Literatur an. Allein schon diese lückenlose Statistik ist für jeden Forscher und Urgeschichtsfreund von großem Wert. Der Spezialist wird eine eingehende und erschöpfende Typologie der Steinwerkzeuge vermissen. Doch würde dies den Rahmen dieses betont kulturgeschichtlich eingestellten Buches sprengen.

R. BAY

Arthur Rohn, *Ausgewählte Schriften*

236 S., mit einem Bildnis
(Eugen-Rentsch-Verlag, Erlenbach-Zürich 1948)
(Kartonierte Fr. 16.50).

Anlässlich des 70. Geburtstages des Präsidenten des Schweizerischen Schulrates, Herrn Prof. Dr. A. ROHN, ist eine Auswahl von Aufsätzen und Reden des Jubilars erschienen, deren Herausgabe die Lehrerschaft der Eidg. Techn. Hochschule übernommen hat. Sie gibt einen Querschnitt durch das reiche Wissen und Schaffen des bekannten akademischen Erziehers. Der Inhalt umfaßt Vorträge und Aufsätze aus dem Zeitraum von 20 Jahren über Fragen der ROHNSchen Interessengebiete: Technik und Kultur. Die Fragen der beherrschten Technik, der kulturellen Durchdringung des Lebens, sind heute von ganz besonderer Bedeutung, hängt doch von der Art und Weise, wie sie gelöst werden, nicht nur ein Teil des Gedeihens unseres Landes, sondern überhaupt der Bestand der abendländischen Existenz ab. Die Aufsatzsammlung vermag den Willen des Wissenschaftlers zum Dienst an der Gemeinschaft zu stärken.

M.

Synthetische Methoden der organischen Chemie *Repertorium II*

Von W. THEILHEIMER

(Verlag S. Karger, Basel-New York 1948) (sFr. 35.—)

Kürzlich erschien im genannten Verlag der zweite Band der Folge: Synthetische Methoden der organischen Chemie. Während der Band I (s. Exper. 2, 113 [1946]) Referate über Arbeiten aus der Zeitspanne 1942–44 enthält, orientiert uns der nun vorliegende zweite Band hauptsächlich über die synthetischen Methoden aus den Jahren 1945/46 von englischen, französischen und schweizerischen Laboratorien. Infolge der Schwierigkeiten in der Literaturbeschaffung konnten amerikanische Arbeiten nur dann berücksichtigt werden, wenn sie auch in den oben angeführten Publikationen Eingang fanden.

Auch in diesem Bande wurde die vom Autor eingeführte Systematik beibehalten. Dem, der sich einmal damit befreundet hat, leistet sie wertvolle Dienste im Auffinden von Methoden ohne Kenntnis der Autorennamen, allein anhand des Reaktionsmechanismus. Zudem enthält das Werk ein vollständiges alphabetisches Register. Diese Registraturen umfassen beide bisher erschienenen Bände.

In einem dritten Bande verspricht uns der Autor speziell amerikanische Arbeiten zu behandeln.

Daß sich die *Synthetischen Methoden* bereits viele Freunde erworben haben, zeigt uns eine kürzlich erschienene englische Übersetzung des ersten Bandes.

(Interscience Publishers Inc., New York: *Synthetic Methods of organic Chemistry*, Vol. I, Preis: \$5.00.)

A. UFFER

Christian Huygens and the Development of Science in the Seventeenth Century

By A. E. BELL

(E. Arnold, London, 1947) (Geb. 18s.).

Wie der Titel andeutet, versucht der Autor, die Leistungen HUYGENS im Hinblick auf das Jahrhundert der Geburt der modernen exakten Wissenschaften zu verstehen. In der ersten Hälfte malt BELL auf dem Hintergrund des Cartesianismus des 17. Jahrhunderts ein biographisches Porträt des großen holländischen Mathematikers und Physikers, um sich dann in der zweiten Hälfte des Buches der Analyse der wissenschaftlichen Publikationen von HUYGENS zu widmen.

Neben mathematischen Studien, die an die klassischen Probleme der Exhaustion und Zykloidenquadratur anschließen, debütiert HUYGENS mit seiner Kritik der kartesischen Stoßtheorie *De motu corporum ex percussione* (1651) und der Bestimmung der Zentrifugalkraft *De vi centrifuga*, womit der Autor die Analyse der Opera beginnt. Das Hauptwerk *Horologium oscillatorium* (1666) wird in vier gesonderten Kapiteln besprochen: Konstruktion der Pendeluhr, Schwingungen im Zykloidenbogen, Theorie der Evoluten und Oszillationszentrum des physischen Pendels, wo HUYGENS erstmals von dem allgemeinen Energiesatz Gebrauch macht. Von den mechanischen Arbeiten werden die Schweretheorie und die Luftpumpe besonders erwähnt; ausführlich wird die Dioptrik und die Wellentheorie des Lichtes im *Traité de la Lumière* behandelt. Eine Schilderung der astronomischen Leistungen HUYGENS, die in der Deutung des merkwürdigen Henkels des Saturnbildes als eines Ringes und in dem kosmologischen Werk *Cosmotheoros* gipfeln, beschließt das mit vier geschmackvollen Kunstdrucktafeln geschmückte Buch.

J. O. FLECKENSTEIN

Johann Heinrich Lambert

Mathematische Werke, 2. Bd.

(*Arithmetik, Algebra, Analysis II*)

Herausgegeben von A. SPEISER. 324 Seiten
(Orell Füßli, Zürich 1947) (In Leinen sFr. 25.—)

Mit diesem 2. Band der drei großen A soll die Edition der Opera LAMBERTS (vgl. Referat, Exper. 3, 464) zunächst abgeschlossen werden, obwohl geplant ist, später noch einen dritten Band mit den Arbeiten aus der angewandten Mathematik beizufügen. Ein Drittel des vorliegenden Bandes nimmt allein LAMBERTS Buch *Zusätze zu den logarithmischen und trigonometrischen Tabellen* (Berlin 1770) ein. LAMBERT gibt hier eine Reihe von Hilfstafeln zu den bisher gebräuchlichen Tabellen, so Tafeln für Primzahlen, Teilertafeln, hyperbolische Logarithmen, Tafeln zur Auflösung von Gleichungen, figurierte Zahlen, Interpolationstafeln und Potenzen von unendlichen Reihen.

Daneben enthält der Band drei postum veröffentlichte Werke, die mehr oder weniger elementaren Charakters sind. Bemerkenswert ist die Arbeit über die *Differential- und Integralrechnung endlicher Größen*, da sie die Anfänge der modernen Differenzenrechnung darstellt.

Die wichtigste Abhandlung aus diesem 2. Band der Opera ist seine *Mémoire sur quelques propriétés remarquables des quantités transcendentes et circulaires et logarithmiques*, in welcher die Irrationalität von π nachgewiesen wird, indem LAMBERT durch Kettenbruchentwicklung den allgemeinen Satz herleitet, daß $\operatorname{tg} \alpha / \alpha$ ($\alpha \neq 0$) niemals rational sein kann. Hierbei vermutet er schon den allgemeinen Satz, daß sich keine trigonometrische oder logarithmische Funktion durch Radikale aus den Argumenten darstellen läßt, beweist aber nur den speziellen Satz, daß bei rationalem α $\operatorname{tg} \alpha = \sqrt[r]{r}$ ist, wenn r rational ist.

Der Rest des Bandes wird durch zahlreiche Arbeiten über Gleichungs- und zahlentheoretische Probleme sowie von einem seiner Lieblingsgegenstände, nämlich den hyperbolischen Funktionen bestritten, deren Nützlichkeit er an einem Beispiel aus der sphärischen Astronomie zeigt, wo in singulären Fällen gewisse Dreiecksseiten imaginär werden. Einen zweiten Höhepunkt stellen die *Observations analytiques* dar, wo die LAMBERTSche Reihe in Anwendung des LAGRANGESchen Reversionstheorems behandelt wird.

J. O. FLECKENSTEIN

L'évolution biochimique

Par M. FLORKIN. 210 pages, 25 figures
(Editions Desoer, Liège 1944)

Das vorliegende Büchlein beginnt mit der Darstellung einiger grundlegender chemischer Verhältnisse, die bei allen Tieren anzutreffen sind, und schließt mit einer Skizze zu einer biochemischen Charakterisierung der Tierstämme. An zahlreichen Beispielen wird gezeigt, wie viele von der Morphologie her gewonnene Begriffe und Gesetzmäßigkeiten der Entwicklungslehre, wie etwa die der Homologie und Analogie, auch für das biochemische Gebiet gelten. Das geht so weit, daß bei den Hämoglobinen und verwandten Verbindungen von weniger und höher evoluierten Formen gesprochen werden kann. Neben einigen klassischen Stücken der vergleichenden Biochemie werden auch zahlreiche interessante Ergebnisse, die wir dem Autor und seiner Schule verdanken, erwähnt. Die notwendigen chemischen Kenntnisse werden in den einleitenden Abschnitten vermittelt und sind so gehalten, daß auch ein weiterer Leserkreis den lebendigen und anregenden Ausführungen folgen kann.

E. A. ZELLER

Informations - Informationen - Informazioni - Notes



G. H. Hardy †¹

Kürzlich erhielten wir die Kunde, daß am 1. Dezember 1947 in Cambridge der bedeutendste englische Mathematiker G. H. HARDY im Alter von 70 Jahren gestorben ist. Mit ihm ist einer der größten Meister der analytischen Kunst dahingegangen, ein Mann, der die Methoden der modernen Analysis in England erst eigentlich salonfähig gemacht und eine ganze Schule von Analyti-

kern herangebildet hat. Sein Wirken hat dem wissenschaftlichen Ruhm Englands eine neue glorreiche Seite eingefügt.

Eines der bemerkenswertesten Kennzeichen seiner wissenschaftlichen Arbeit war, daß er immer wieder gemeinsam mit andern Forschern schwierigste mathematische Probleme angriff und löste. Hiervon ist seine Arbeit mit RAMANUJAN ein besonders interessantes Beispiel.

Der indische Mathematiker RAMANUJAN hat als junger Mann aus sehr mittelmäßigen und vom modernen Standpunkt aus restlos veralteten Lehrbüchern als Autodidakt einige Teile der Algebra und Analysis kennengelernt, und diese Kenntnisse entfachten in ihm eine beispiellose mathematische Produktivität, die ihn in vielen Beziehungen den größten Mathematikern aller Zeiten, NEWTON und EULER, würdig an die Seite stellt. Er allein hat in etwa 10 kurzen Jahren wohl mehr an neuen analytischen Formeln entdeckt als sonst das ganze Jahrhundert von 1840 bis 1940. Mit diesem Mann hat sich nun HARDY verbunden. Es waren höchst verschiedene wissenschaftliche Persönlichkeiten, die sich vor gleiche Probleme gespannt haben. Einerseits ein Mann, der sich in das Formelrechnen restlos eingelebt hatte, der die kompliziertesten und verstecktesten Formeln intuitiv erriet und errechnete, der vor so erratenen Entdeckungen überbordete und überschäumte, um sich dann immer wieder im Netz analytischer Schwierigkeiten zu verfangen. – Auf der anderen Seite ein Mann, der alle Finessen und subtilsten Schlußweisen der modernen Analysis souverän beherrschte und sie ständig durch neue Einfälle, Kunstgriffe, Pointen bereicherte.

Dieser Zusammenarbeit ist vor allem eine Abhandlung über die *partitio numerorum* zu verdanken, die durch ihren dramatischen Aufbau, durch die Allgemeinheit und überraschende Schärfe der Ergebnisse und ebenso durch die Tiefe und Eleganz der Methoden ungeheures Aufsehen erregte. Sie wird wohl für alle Zeiten ein klassisches Stück der Analysis bleiben. In ihr wird z. B.

¹ Nachruf, vorgetragen in der Basler mathematischen Gesellschaft am 28. Januar 1948.

zum erstenmal ein frontaler Angriff gegen die Barriere der natürlichen Grenze einer analytischen Funktion unternommen und mit Erfolg durchgekämpft.

Für eine vor einigen Jahren von HARDY veröffentlichten Schrift hat HARDY denn auch als Umschlagsmuster eine Reproduktion eines mit seiner wunderbaren wie gestochenen Handschrift geschriebenen Manuskriptblattes dieser Arbeit gewählt.

Wesentlich anderen Charakter hatte die langjährige Zusammenarbeit von HARDY mit J. E. LITTLEWOOD. Vertraten im ersten Fall die beiden Mathematiker so ziemlich die entgegengesetztesten Pole der weiten Spanne mathematischer Begabung, so hat HARDY in J. E. LITTLEWOOD einen Mitarbeiter gefunden, der ihm in bezug auf die Beherrschung der analytischen Kunst mindestens gewachsen war. Diesem Zusammenwirken zweier durchaus kongenialer Naturen verdankt die Analysis und namentlich die analytische Zahlentheorie eine ungemein reiche Ernte an Ergebnissen von größter Schönheit und Bedeutung. Es war, als hätte sich durch diese Zusammenarbeit die Kraft der beiden Gelehrten verzehnfacht. So wurde das Forscherpaar HARDY-LITTLEWOOD sehr bald zu einem fast legendären Gebilde, und es gab wohl manchen Mathematiker, der die beiden für eine einzige Persönlichkeit hielt. Wir erinnern uns eines Berichtes von LANDAU in der Göttinger Mathematischen Gesellschaft, in dem LANDAU feierlich versicherte, er könne nun mit Bestimmtheit behaupten, es handle sich um zwei durchaus verschiedene Männer, denn er habe sie beide zusammen gesehen.

Wer nach diesen Beispielen erfolgreicher Zusammenarbeit annehmen würde, HARDYs Persönlichkeit sei von Haus aus auf das Untertauchen in einer kollektiven Zusammenarbeit eingestellt gewesen, wäre durchaus im Irrtum. Es handelte sich bei ihm um eine scharf ausgeprägte Persönlichkeit, der der edle Leistungsgeiz angeboren war, und die mit Ecken und Kanten wohl versehen war. Und noch mehr hatte diesen Eindruck einer ungemein reichen Individualität, wer HARDY persönlich kannte. Er war wohl ein charakteristisches Beispiel dafür, in welchem Maße das englische Erziehungssystem die persönlichen Kräfte und Fähigkeiten eines Menschen zur Entfaltung zu bringen vermag. Wenn wir an ihn zurückdenken, so denken wir irgendwie unwillkürlich an die Zinnen und Türmchen der Colleges von Oxford und Cambridge.

Er hatte eine große Vorliebe für paradoxe Formulierungen, die er mit viel Witz und eleganter Konsequenz zu verfechten wußte. Ein Paar Aufsätze halb polemischen Charakters, die von ihm veröffentlicht wurden, sind ungewöhnlich geistreich geschrieben. Und ferner schrieb er eine Sprache, die zu lesen für jeden Liebhaber des feinen Englisch ein Genuß ist. Wohl das Schönste in dieser Richtung ist eine vor einigen Jahren erschienene Schrift «The Apology of a Mathematician», in der er gewissermaßen die Frage nach dem Sinn des Mathematisierens zu beantworten sucht. Die Schrift ist sehr persönlich und elegisch gehalten. HARDY hat wohl in den letzten Jahren nicht mehr einen so unmittelbaren Eindruck von der tiefen Spur erlebt, die sein Wirken in unserer Wissenschaft hinterlassen hat. Es ist dies etwas, das in der etwas dünnen und leicht mönchischen Atmosphäre eines College leicht geschehen kann.

Nun ist er ins Grab gegangen, am Tag, an dem ihm eine Medaille der Royal Society feierlich überreicht werden sollte, eine der vielen Auszeichnungen und Eh-

rungen, mit denen er überschüttet wurde. Nur eine Auszeichnung, die in England großen Gelehrten verliehen wird, ist ihm nie zuteil geworden: er ist nie geadelt worden. Allerdings ist in England noch niemals ein Vertreter der reinen Mathematik durch Verleihung des Adels ausgezeichnet worden.

Hätte HARDY davon Notiz genommen, so hätte er wahrscheinlich gemeint, die englischen Staatsmänner seien in ihrer Studentenzeit mit dem Lösen mathematischer Aufgaben belästigt worden und hätten es nie verzeihen, noch vergessen können.

Doch dürfte wohl der Grund für diese kühle Einstellung der englischen Öffentlichkeit der reinen Mathematik gegenüber darin liegen, daß die bildenden und ästhetischen Werte der Mathematik nur einem äußerst begrenzten Kreis wirklich zugänglich sind. Andererseits muß man aber sagen, daß die Blüteepochen der englischen Mathematik im letzten und in diesem Jahrhundert vor allem dem Emporkommen reiner Mathematiker zu verdanken sind.

Heute besteht in England ein großer Mangel an reinen Mathematikern, der geradezu die enge Stelle bei dem großen Projekt der Heranbildung eines Heeres junger Naturforscher darstellt. Und die Einstellung den Mathematikern gegenüber ist wohl etwas anders geworden. Man betrachtet sie heute leicht mit einer gewissen Scheu als Männer, die in ihrem Elfenbeinturm durch die Kraft des reinen Denkens einmal und vielleicht sogar recht bald unsere schöne Erde in einen neuen Stern am Firmament fremder Welten verwandeln können, wenn nicht in zwölfster Stunde durch ein Wunder die Geister der Menschen eine Wandlung erfahren.

A. OSTROWSKI

ENGLAND

International Congress of Biochemistry

The first International Congress of Biochemistry will be held at Cambridge from August 19 to 25 under the presidency of Prof. A.C. CHIBNALL, F.R.S. Prof. E.C. DODDS M.D., F.R.S., is chairman of the executive committee and further information may be had from the honorary organizer of the Congress, 56 Victoria Street, London, S.W.1.

For more detailed program cf. Exper. V, Fasc. 4.

Corrigenda

Exper. V, Fasc. 1, p. 22, Kol. 1, Zeile 12 von unten: statt jnd muß es heißen und;

p. 25, Kol. 1, Zeile 6 von oben: es wurde die Klammer vor «thermostabiler A_{II} Faktor» vergessen;

p. 27, Kol. 1, Zeile 1 von oben: statt (vgl. S. 30) muß es heißen (vgl. S. 22);

p. 27, Kol. 2, letzter Abschnitt vor der neuen Überschrift: statt Zum Abschluß der Besprechungen der einzelnen Gamone sei hier nochmals... muß es heißen: Zum Abschluß der Besprechung der einzelnen Gamone sei in Tabelle XI nochmals...

Exper. V, Fasc. 2, p. 79, Kol. 1: Die Legenden der Abbildungen 1 und 2 sind zu vertauschen.

Bücher aus dem Verlag Birkhäuser

Lehrbücher und Monographien
aus dem Gebiete der exakten Wissenschaft

MATHEMATIK	
ZWINGGI, E.: Versicherungsmathematik	27.—
FUETER, R.: Analytische Geometrie der Ebene und des Raumes	22.50
LINDER, A.: Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingenieure	18.50
OSTROWSKI, A.: Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung, Band 1, Funktionen einer Variablen	47.50
OSTROWSKI, A.: Vorlesungen über Differential- und Integralrechnung, Band 2 und 3, Funktionen mehrerer Variablen	*
STIEFEL, A.: Lehrbuch der darstellenden Geometrie	28.50
CARATHÉODORY: Funktionentheorie	* ↓
PHYSIK	
REICHENBACH, H.: Philosoph. Grundlagen der Quantenmechanik	*
GOMBA, P.: Theorie- und Lösungsmethoden des Mehrteilchenproblems der Wellenmechanik	*
CHEMIE	
NIGGLI, P.: Grundlagen der Stereochemie	32.50
BRANDENBERGER, E.: Röntgenographisch-analytische Chemie	28.50
KARRER, P., und JUCKER, E.: Carotinoide	43.—
EXPERIMENTELLE BIOLOGIE	
GAUMANN, E.: Pflanzliche Infektionslehre	48.50
LEHMANN, F. E.: Einführung in die physiologische Embryologie	38.—
MURALT, A. VON: Die Signalübermittlung im Nerven	38.50
GAUMANN, E.: Die Pilze, ihre Entwicklungsgesch. und Morphologie	*
MINERALOGIE	
MOOS, A. VON, und QUERVAIN, F. DE: Technische Gesteinskunde	33.—
BURCKHARDT, J. J.: Die Bewegungsgruppen der Kristallographie	29.—
NIGGLI, P., und NIGGLI, E.: Gesteine und Mineralagerstätten. Band I	46.—
ASTRONOMIE	
PAHLEN, E. VON DER: Einführung in die Dynamik v. Sternsystemen	36.—
NIETHAMMER, TH.: Die genauen Methoden der astronomisch-geographischen Ortsbestimmung	32.—
WALDMEIER, M.: Einführung in die Astrophysik	47.50

Lehr- und Handbücher der Ingenieurwissenschaften

STÜSSI, F.: Vorlesungen über Baustatik	38.50
MEISSNER, E., und ZIEGLER, H.: Mechanik, Band 1, Statik	36.—
MEISSNER, E., und ZIEGLER, H.: Mechanik, Band 2, Dynamik	32.50
JAEGER, CH.: Technische Hydraulik	*
RUSTERHOLZ, A.: Elektronenoptik	*

KUHLMANN, K.: Theoretische Elektrotechnik, Band 1	*
KUHLMANN, K.: Theoretische Elektrotechnik, Band 2	26.50
KUHLMANN, K.: Theoretische Elektrotechnik, Band 3	*

Wissenschaft und Kultur

SPEISER, A.: Die mathematische Denkweise	14.50
FIERZ-DAVID, H. E.: Die Entwicklungsgeschichte der Chemie	21.50
GAMOW, G.: Geburt und Tod der Sonne	24.50
STRAUB, H.: Die Geschichte der Bauingenieurkunst	*
NIGGLI, P.: Probleme der Naturwissenschaften	*

Industrie und Technik

FIERZ-DAVID, H. E., und MERIAN, E.: Abriss der chemischen Technologie der Textilfasern	36.50
COHEN, A.: Rationelle Metallanalyse	46.—
STÄGER, H.: Allgemeine Werkstoffkunde	46.50
SCHMID, E. V.: Ins Innere von Kunststoffen, Kunstharzen und Kautschuken	18.50
MOSER, A.: Der Dampfbetrieb der schweiz. Eisenbahnen 1847—1947	30.—
BODEA, E.: Giorgis rationales MKS-Maßsystem mit Dimensionskohärenz	24.50

Neueste Fortschritte und Verfahren in der chemischen Technologie der Textilfasern

DISERENS, L.: Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Band 1	68.—
DISERENS, L.: Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Band 2	78.—
DISERENS, L.: Die neuesten Fortschritte in der Anwendung der Farbstoffe, Band 3	*
DISERENS, L.: Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern, Band 1	87.50
DISERENS, L.: Neue Verfahren in der Technik der chemischen Veredlung der Textilfasern, Band 2	*

Einzelwerke

LOCHER-ERNST, L.: Differential- und Integralrechnung im Hinblick auf ihre Anwendung	48.—
HURWITZ, A.: Mathematische Werke Band 1: Funktionentheorie	44.—
Band 2: Zahlentheorie, Algebra, Geometrie	44.—
SCHLÄPFLI, L.: Gesammelte mathematische Abhandlungen	*
THOMMEN, E.: Taschenatlas der Schweizer Flora	12.50
KALMUS, H.: Einfache Versuche an Insekten	*

* In Vorbereitung — * En préparation

Verlangen Sie unsern neuen Verlagskatalog vom Oktober 1948
und Spezialprospekte der einzelnen Werke

Verlag Birkhäuser AG., Basel

Sämtliche Bücher können durch die Buchhandlungen bezogen werden

Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie

Revue suisse d'Hydrologie

Hydrographie, Hydrobiologie, Fischereiwissenschaft, Abwasserreinigung

Herausgegeben von der Hydrobiologischen Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Hydrographie, hydrobiologie, aquiculture, purification des eaux polluées

Publiée par la Commission d'hydrobiologie de la Société helvétique des sciences naturelles

Erscheint seit 1920 · Redaktion: Prof. Dr. O. Jaag, Eidg. Techn. Hochschule in Zürich

*

Die Zeitschrift veröffentlicht Originalarbeiten von schweizerischen und ausländischen Autoren aus dem Gesamtgebiete der theoretischen und angewandten Hydrobiologie und Limnologie einschließlich der Randgebiete (Fischereiwissenschaften, Hydrographie, Gewässerschutz, Abwasserreinigung usw.), ferner Referate über wichtige Neuerscheinungen.

Aus dem Inhalt von Band XI, Heft 1, 2 (1948)

HUBER-PESTALOZZI G., Limnologie und Medizin — THIENEMANN, A., Die Tierwelt eines astatischen Gartenbeckens in vier aufeinanderfolgenden Jahren — CORTI, U. A., Valenztheoretische Analyse des Hydrotops — FEHLMANN, W., Zuflußbedingte Sekundärströmungen in Seen — WEISER, J., Pufferungskurven der Gewässer in der Typologie — RUTTNER, F., Die Veränderungen des Äquivalentleitvermögens als Maß der Karbonatassimilation der Wasserpflanzen — THOMAS, E. A., Limnologische Untersuchungen am Türlersee — KOLKOWITZ, R., Gewässerbeurteilung nach neueren Gesichtspunkten — HUSTEDT, F., Die Diatomeenflora diluvialer Sedimente bei dem Dorfe Gaj bei Konin im Warthegebiet — WUHRMANN, K., und WOKER, H., Experimentelle Untersuchungen über die Ammoniak- und Blausäurevergiftung (Beitrag zur Toxikologie der Fische) — MINDER, L., Der Rotsee — VOLLENWEIDER, R., und WOLFF, H., Zur Methodik der Planktonstatistik — AMMANN, ED., Zusammenhänge zwischen Brutwassertemperatur und Brutdauer, untersucht an Sandfelcheiern aus dem Zürichsee — SCHMASSMANN, W., Über die Beziehungen zwischen Länge, Umfang, Gewicht, Alter und Geschlechtsreife bei den Flußforellen des Rheins.

punkten — HUSTEDT, F., Die Diatomeenflora diluvialer Sedimente bei dem Dorfe Gaj bei Konin im Warthegebiet — WUHRMANN, K., und WOKER, H., Experimentelle Untersuchungen über die Ammoniak- und Blausäurevergiftung (Beitrag zur Toxikologie der Fische) — MINDER, L., Der Rotsee — VOLLENWEIDER, R., und WOLFF, H., Zur Methodik der Planktonstatistik — AMMANN, ED., Zusammenhänge zwischen Brutwassertemperatur und Brutdauer, untersucht an Sandfelcheiern aus dem Zürichsee — SCHMASSMANN, W., Über die Beziehungen zwischen Länge, Umfang, Gewicht, Alter und Geschlechtsreife bei den Flußforellen des Rheins.

Jährlich erscheint ein Doppelheft. Der Abonnementspreis pro Band zu ca. 520 Seiten (2 Doppelhefte) beträgt für das Ausland Fr. 48.—, Inland Fr. 40.—.

VERLAG BIRKHÄUSER, BASEL 10 / Schweiz



Mark der Reproduktion

Clichés

SCHWITTER A-G

BASEL / ZÜRICH